

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und
verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Akademie
der Wissenschaften

41. Band, 10. Heft

(Mit 19 Textfiguren)

(Ausgegeben am 22. Juni 1921)

Wien, 1920

Österreichische Staatsdruckerei

In Kommission bei Alfred Hölder

Universitätsbuchhändler

Buchhändler der Akademie der Wissenschaften

Inhalt

	Seite
Lieb H. und Schwarzer G., Über Kondensationen von aromatischen Diaminen mit Phtalsäureanhydrid. (II. Mitteilung.)	573
Scholl R., Seer Chr. und Zinke A., Untersuchungen in der Reihe der Methyl-1, 2-benzanthrachinone. (III. Mitteilung.)	583
Terres E., Über einige Nitramine der Anthrachinonreihe	603
Kremann R. und Hohl H., Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXIX. Mitteilung. Die binären Systeme von <i>m</i> -Aminophenol mit Aminen. (Mit 7 Textfiguren.)	613
— und Fritsch J., Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXX. Mitteilung. Die binären Systeme von Diphenylmethan mit Phenolen und Aminen. (Mit 12 Textfiguren.)	631

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Skrabal A. und Ringer O.,** Über die Hydrolysegeschwindigkeit des Ortho-ameisensäureäthyläthers.
- Philippi E. und Ausländer F.,** Zur Kenntnis der Dinaphtanthracenreihe. IV. Mitteilung: Bromderivate.
- Philippi E. und Rie G.,** Über eine neue Darstellungsmethode der Mellithsäure.
- Skrabal A. und Muhry G.,** Über die Verseifung der Oxamidsäureester.
- Späth E.,** Zur Konstitution der Kynurensäure.
- Kohn M.,** Zum Verhalten ammoniakalischer und alkalischer Kupferlösungen.
- Kohn M.,** Zur Kenntnis der reduzierenden Wirkungen der arsenigen Säure.
- Minaeff W. J. und Ripper K.,** Über Anthrakumarin-Derivate. (I. Mitteilung.)
- Kohn M. und Mendelewitsch A.,** Über die symmetrische Dibromtrimethylessigsäure und die 1, 1-Methyltrimethylen-carbonsäure (1-Methylzyklopropan-carbonsäure-1). (Mit 2 Textfiguren.)
- Späth E.,** Über die Anhalonium-Alkaloide, II. Die Konstitution des Pellotins, des Anhalonidins und des Anhalamins.
- Gerhardt O.,** Zur Kenntnis der Hydrazone und Azine. II. Teil. Kondensationsprodukte von aromatischen Ketohydrazonen mit Orthochinonen.
- Kremann R., Odelga F. und Zawodsky O.,** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXXI. Mitteilung: Die binären Systeme von Triphenylmethan mit Aminen und Phenolen, (Mit 16 Textfiguren.)
- Kremann R. und Odelga F.,** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXXII. Mitteilung: Die binären Systeme von Kampfer mit Phenolen. (Mit 8 Textfiguren.)

Über Kondensationen von aromatischen Diaminen mit Phtalsäureanhydrid

II. Mitteilung

Von

Hans Lieb und Gustav Schwarzer

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. November 1920)

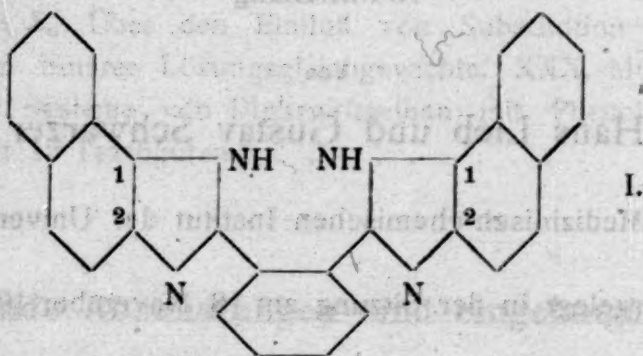
Zur Vervollständigung der Untersuchungen über die Einwirkung von aromatischen *o*-Diaminen auf Phtalsäureanhydrid, über die Hans Lieb vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift berichtete,¹ stellten wir weitere Kondensationsreaktionen mit verschiedenen Diaminen an und konnten unsere Versuche auch auf die Anthrachinonreihe ausdehnen, dank dem Entgegenkommen der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen, die uns bereitwilligst 1,2- und 1,5-Diaminoanthrachinon zur Verfügung stellte.

In der früher erwähnten Mitteilung wurden zwar die Kondensationsprodukte beschrieben, die beim Zusammenschmelzen von 1,2-Naphtylendiamin und Phtalsäureanhydrid im offenen Gefäß entstehen, jedoch noch nicht über den Reaktionsverlauf beim Erhitzen im geschlossenen Rohr berichtet.

Es war zu erwarten, daß unter diesen Bedingungen die Reaktion in analoger Weise verlaufen werde wie beim *o*-Phenylendiamin.

¹ Diese Zeitschrift, 39, 873 (1918).

Es gelang nun auch bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Mol Phtalsäureanhydrid und 2 Mol 1,2-Naphtylendiamin im geschlossenen Rohr auf 250° eine aus Alkohol in zitronengelben Nadeln krystallisierende Substanz vom Schmelzpunkt 304° (unkorr.) zu erhalten, die allerdings kaum noch basische Eigenschaften aufwies, in die jedoch die Acetyl- und Benzoylgruppe eingeführt werden konnte. Aus diesen Beobachtungen und aus den Analysen geht hervor, daß die erwartete Verbindung, das *o*-Phenylen-di-1,2-naphtimidazol (I) entstanden ist.



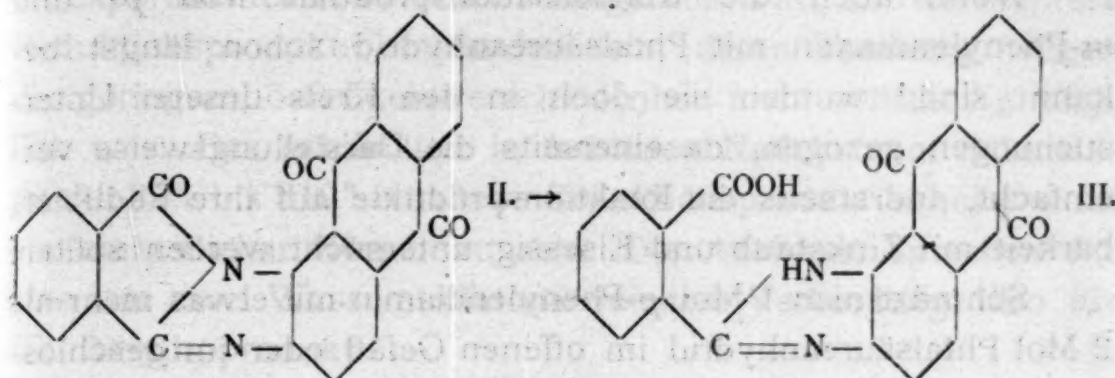
Das durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid erhaltene Acetylprodukt konnte aus Benzol in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 236° (unkorr.) krystallisiert erhalten werden. Durch Behandlung der in Pyridin gelösten Base mit Benzoylchlorid wurde das ebenfalls aus Benzol in farblosen Blättchen krystallisierende, bei 237 bis 238° (unkorr.) schmelzende Benzoylprodukt erhalten.

Die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf 1,2-Diaminoanthrachinon führte gegen unsere Erwartungen immer nur zum selben Kondensationsprodukt, dem Benzoylenanthrachinonimidazol¹ (II). Weder das Zusammenschmelzen des Ausgangsmaterials im offenen Gefäß, noch im geschlossenen Rohr, weder Änderung der Temperatur, noch der Mengenverhältnisse führten zu einem anderen Ergebnis.

Das Benzoylen-anthrachinonimidazol krystallisiert aus Pyridin in gelben Nadeln vom Zersetzungspunkt 354° (unkorr.). Beim Erwärmen mit Lauge löst sich die Verbindung unter

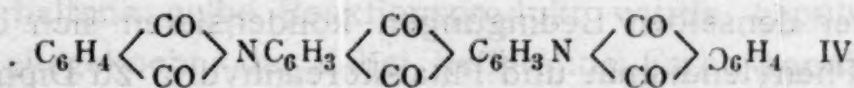
¹ Nomenklatur nach J. Thiele und K. G. Falk, Liebig's Ann., 347, 115 (1906).

Bildung des intensiv rot gefärbten Salzes der Phenylanthrachinonimidazol-o-carbonsäure (III.).

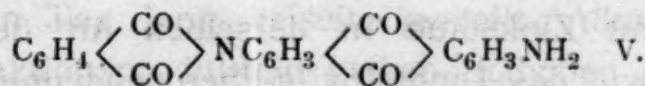


Die freie Säure konnte nicht isoliert werden, da sie sofort Wasser abspaltete und in das Lactam (II) überging. Einige Versuche, den Methylester der Säure darzustellen, mißlingen.

1,5-Diaminoanthrachinon und Phtalsäureanhydrid geben beim Zusammenschmelzen je nach den Mengenverhältnissen mehrere Kondensationsprodukte. Nimmt man auf 1 Mol Diamin mindestens 2 Mol Phtalsäureanhydrid, so entsteht fast quantitativ Diphtaloyl-1,5-Diaminoanthrachinon (Anthrachinon-1,5-diphtalimid) IV.



Äquimolekulare Mengen liefern in der Hauptmenge Monophthaloyl-1,5-Diaminoanthrachinon (V), das, aus Pyridin krystallisiert, bei 331° (unkorr.) ohne Zersetzung schmilzt.



Daneben entsteht auch Diphtaloylprodukt.

Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen im geschlossenen Rohre entsteht ebenfalls ein Gemisch des Mono- und Diphtaloylproduktes, außerdem aber ein dunkelrotes Produkt, das in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, sich ohne Zersetzung in konzentrierter Schwefelsäure auflöst und dann durch Verdünnen mit Wasser wieder in dunkel-

roten amorphen Flocken ausfällt. Es enthielt über 11% Stickstoff, wurde jedoch nicht weiter untersucht.

Wenn auch die Kondensationsprodukte von *p*- und *m*-Phenylendiamin mit Phtalsäureanhydrid schon längst bekannt sind,¹ wurden sie doch in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen, da einerseits die Darstellungsweise vereinfacht, andererseits die Reaktionsprodukte auf ihre Reduzierbarkeit mit Zinkstaub und Eisessig untersucht werden sollten.

Schmilzt man 1 Mol *p*-Phenylendiamin mit etwas mehr als 2 Mol Phtalsäureanhydrid im offenen Gefäß oder im geschlossenen Rohr, so erhält man quantitativ Diphtaloyl-*p*-Phenylendiamin (*p*-Phenylendiphtalimid), das aus Nitrobenzol und noch bequemer aus Pyridin in vollkommen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 361° (unkorr.) krystallisiert. Gleiche Gewichtsmengen Ausgangsmaterials durch mehrere Stunden im geschlossenen Rohr auf 220° erhitzt, liefern das aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisierende Monophtaloyl-*p*-Phenylendiamin (*p*-Amido-Phtalanil) vom Schmelzpunkt 250°, während ein nebenbei entstehender blauvioletter Farbstoff in Alkohol gelöst bleibt. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält man das *p*-Acetamido-Phtalanil vom Schmelzpunkt 288°.

Unter denselben Bedingungen kondensieren sich quantitativ *m*-Phenylendiamin und Phtalsäureanhydrid zu Diphtaloyl-*m*-Phenylendiamin (*m*-Phenylendiphtalimid) vom Schmelzpunkte 318°, beziehungsweise zu Monophtaloyl-*m*-Phenylendiamin (*m*-Amidophtalanil), das aus Alkohol in hellbraunen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 184 bis 186° krystallisiert.

Das Diphtaloyl-*p*-Phenylendiamin wurde nun in Eisessigsuspension mit Zinkstaub in derselben Art der Reduktion unterworfen wie das Diphtaloyl-*o*-Phenylendiamin,² um allenfalls auf diesem Wege einen Einblick in den noch nicht ganz geklärten Reduktionsverlauf beim entsprechenden *o*-Produkt zu gewinnen. Die auch in großen Mengen siedendem Eisessig nur kaum lösliche Substanz ging erst bei stunden-

¹ R. Biedermann, Berl. Ber., 9, 1668 (1876); 10, 1160 (1877); R. Meyer, Liebig's Ann., 327, 42 (1903).

² Diese Zeitschrift, 39, 884 (1918).

langem Kochen und allmählichem Eintragen von Zinkstaub in Lösung. Es mußte also Reduktion eingetreten sein. Wie im experimentellen Teil näher ausgeführt wird, dürften mehrere Reduktionsprodukte entstanden sein, deren Trennung wegen der geringen Löslichkeitsverschiedenheit nicht vollständig möglich war. Das schließlich in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 318 bis 319° erhaltene Reduktionsprodukt scheint wohl ein einheitlicher Körper zu sein. Die Analysen sprechen für eine um zwei Wasserstoffatome reichere Verbindung, also für ein Dihydroprodukt.

Die Reduktionsversuche beim Diphtaloyl-*m*-Phenylendiamin führten zu keinen verwertbaren Ergebnissen.

Experimenteller Teil.

o-Phenylen-di-1, 2-naphtimidazol (I).

2 Teile 1, 2-Naphtylendiamin und 1 Teil Phtalsäureanhydrid wurden innig verrieben und das Gemisch im geschlossenen Rohr bei Gegenwart von gebranntem Kalk als Wasserabsorptionsmittel 6 bis 9 Stunden lang auf 250 bis 270° erhitzt. Das erhaltene gelbe Reaktionsprodukt wurde gepulvert, mit Äther ausgekocht, der dabei hellbraune Farbe annahm, und der unlösliche Rückstand durch längeres Kochen mit einem großen Überschuß von Alkohol in Lösung gebracht.

Da aus der zitronengelben Lösung auch bei längerem Stehen nur ein ganz geringer Teil ausfiel, wurde mehr als die Hälfte des Alkohols abdestilliert und die eingeeengte Lösung einen Tag lang beiseite gestellt. Allmählich schied sich das Reaktionsprodukt in gelben Stäbchen aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 304° schmolzen, indem sie bei 302° zu erweichen begannen. Das *o*-Phenylendinaphtimidazol ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich; auch aus Pyridin läßt es sich umkrystallisieren, doch verhält es sich darin ganz ähnlich wie in Alkohol.

4.026 mg Substanz gaben 12.13 mg CO₂, 1.59 mg H₂O.

3.395 mg Substanz gaben 0.412 cm³ N (735 mm, 18°).

$C_{28}H_{18}N_4$ (410·18) ber. C 81·91, H 4·42, N 13·67;
gef. C 82·17, H 4·42, N 13·77.

Dieses Kondensationsprodukt ist in Ammoniak und Natronlauge unlöslich; beim Behandeln mit heißer verdünnter Schwefelsäure löst sich nur ein ganz geringer Teil, der beim Abkühlen und Alkalischemachen wieder in amorphen Flocken ausfällt. Bei halbstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid geht die Substanz allmählich in Lösung und beim Abkühlen scheiden sich gelbe Nadeln aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol erhält man farblose rhombische Tafeln des Acetylproduktes des *o*-Phenylen-dinaphtimidazols, die bei 236° unter Zersetzung schmelzen.

4·130 mg Substanz gaben 11·78 mg CO_2 , 1·64 mg H_2O .
3·350 mg Substanz gaben 0·337 cm^3 N (724 mm, 16·5°).

$C_{32}H_{22}N_4O_2$ (494·22) ber. C 77·70, H 4·49, N 11·34;
gef. C 77·79, H 4·44, N 11·30.

Zur Einführung der Benzoylgruppe wurde die Substanz in Pyridin unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst, Benzoylchlorid zugesetzt und weiter erwärmt, bis der Geruch nach dem Säurechlorid verschwand, worauf nach neuerlichem Zusatz von Benzoylchlorid die Lösung 12 Stunden stehen blieb. Nun wurde mit Natronlauge bis zur dauernd alkalischen Reaktion geschüttelt, mit Schwefelsäure angesäuert und filtriert. Der lufttrockene Rückstand wurde in Benzol gelöst und die Lösung langsam eingedunstet. Zuerst schied sich etwas schmieriges Produkt aus, von welchem abgegossen wurde. Bei weiterem Eindunsten krystallisierte das Benzoylprodukt in nahezu farblosen Blättchen aus, die nach nochmaligem Umkrystallisieren scharf bei 237 bis 238° schmolzen.

Auch aus absolutem Alkohol läßt sich die Substanz krystallisieren.

4·166 mg Substanz gaben 12·455 mg CO_2 , 1·53 mg H_2O .
3·890 mg Substanz gaben 0·316 cm^3 N (734 mm, 20°).

$C_{42}H_{26}N_4O_2$ (618·25) ber. C 81·52, H 4·24, N 9·07;
gef. C 81·54, H 4·11, N 9·14.

1, 2-Diaminoanthrachinon und Phtalsäureanhydrid.

1 Mol (0.5 g) Diaminoanthrachinon wurde mit etwas mehr als 2 Mol (0.8 g), in einem weiteren Versuch mit 5 Mol (3.1 g) Phtalsäureanhydrid innig verrieben und in einem Kölbchen über freier Flamme bis zum ruhigen Sieden der dunkelbraunen Schmelze erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt gepulvert und mit Alkohol ausgekocht. Das darin nur schwer lösliche Kondensationsprodukt (II) konnte am besten aus Pyridin in gelben Nadeln krystallisiert erhalten werden, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 354° unter Zersetzung schmolzen. Es ist in Ammoniak und Natronlauge beim Erhitzen unter intensiver Rotfärbung vollständig löslich. Aus nicht zu verdünnten heißen Lösungen scheiden sich beim Abkühlen dunkelrote Krystallnadeln des Natriumsalzes der Carbonsäure (III) aus, die beim Erwärmen mit Lauge unter Sprengung des Laktamringes aus der Verbindung II entsteht. Beim Auswaschen mit Wasser hydrolysiert das Salz. Da es daher nicht ganz frei von Natronlauge erhalten werden konnte, wurde es nicht analysiert. Beim Ansäuern mit Salzsäure fällt der gelbe Körper in amorphen Flocken wieder aus, indem wieder Ringschluß eintritt.

Analysen des Benzoylen-anthrachinonimidazol (II):

3.391 mg Substanz gaben 9.37 mg CO₂, 0.90 mg H₂O.

3.670 mg Substanz gaben 0.263 cm³ N (735 mm, 21°).

C₂₂H₁₀N₂O₃ (350.1) ber. C 75.41, H 2.88, N 8.00;

gef. C 75.38, H 2.97, N 8.05.

1, 5-Diaminoanthrachinon und Phtalsäureanhydrid.

1 Mol (0.5 g) Diaminoanthrachinon und etwas mehr als 2 Mol (0.8 g) Phtalsäureanhydrid wurden in gleicher Weise wie das 1, 2-Diaminoanthrachinon im offenen Gefäß zusammengeschmolzen und verarbeitet.

Das Reaktionsprodukt läßt sich sowohl aus Nitrobenzol als auch aus Pyridin krystallisieren. Das entstandene 1, 5-Diphtaloyl-diaminoanthrachinon (IV) schmilzt bei 435 bis 436° unter Zersetzung.

4·040 mg Substanz gaben 10·72 mg CO₂, 1·07 mg H₂O.

4·400 mg Substanz gaben 0·233 cm³ N (730 mm, 24°).

C₃₀H₁₄N₂O₆ (498·13) ber. C 72·27, H 2·83, N 5·63;
gef. C 72·37, H 2·96, N 5·85.

1 Mol (0·5 g) Diaminoanthrachinon und 1 Mol 0·31 g Phtalsäureanhydrid unter denselben Bedingungen im offenen Gefäß zusammengeschmolzen, lieferten ein Reaktionsprodukt, welches, aus Nitrobenzol krystallisiert, zweierlei Krystalle zeigte. Es war in der Hauptmenge Monophtaloyldiaminoanthrachinon entstanden, dem eine geringe Menge Diphtaloylprodukt beigemischt war. Viel besser ließ es sich aus Pyridin krystallisieren und auf diese Weise auch eine Trennung beider Körper erzielen, da das Diphtaloylprodukt in Pyridin schwerer löslich ist als das Monophtaloyldiaminoanthrachinon. Zu diesem Zwecke wurde das Substanzgemisch nach einmaligem Umkrystallisieren aus Pyridin ein zweites Mal nur mit so viel heißem Pyridin behandelt, daß ein Teil ungelöst blieb. Das Filtrat enthielt dann das Monophtaloylprodukt, das nach dem Einengen der Pyridinlösung auskrystallisierte und bei 331° schmolz.

4·204 mg Substanz gaben 11·10 mg CO₂, 1·21 mg H₂O.

4·210 mg Substanz gaben 0·294 cm³ N₂ (730 mm, 24°).

C₂₂H₁₂N₂O₄ (368·12) ber. C 71·72, H 3·29, N 7·61;
gef. C 72·01, H 3·22, N 7·71.

p-Phenylendiamin und Phtalsäureanhydrid.

1 Mol *p*-Phenylendiamin (1 g) und etwas mehr als 2 Mol Phtalsäureanhydrid (3·2 g) wurden in einem Rundkölbchen über freier Flamme bis zum Sieden der Schmelze so lange erhitzt, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen. Die klare, braune Schmelze wurde in eine Schale ausgegossen, die erstarrte graue Masse gepulvert und zweimal mit Alkohol ausgekocht. Das Rohprodukt wurde anfangs aus Nitrobenzol, später vorteilhafter aus Pyridin umkrystallisiert. Dabei lösten sich 1·5 g Rohprodukt in rund 250 cm³ siedendem Pyridin. Auch aus Benzoesäureäthyl- oder -amylester krystallisiert das

Diphtaloyl-*p*-Phenylendiamin (*p*-Phenylendiphtalimid) in farblosen Nadeln; in Eisessig ist es praktisch unlöslich.

Wurden jedoch 0.5 g *p*-Phenylendiamin mit 0.5 g Phtalsäureanhydrid durch 7 Stunden im geschlossenen Rohr auf 220° erhitzt, so war das erhaltene Reaktionsprodukt in siedendem Alkohol löslich. Der Rohrinhalt wurde daher mit kaltem Alkohol behandelt, um einen anhaftenden blauvioletten Farbstoff zu entfernen, hierauf in siedendem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen schieden sich daraus gelbe Nadeln des *p*-Amidophtalanils ab, die bei 246° schmolzen (nach Literaturangabe 250°). Durch halbstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde die Substanz acetyliert. Beim Erkalten schieden sich die farblosen Krystalle des *p*-Acetylamidophtalanils vom Schmelzpunkte 287 bis 288° ab.

4.642 mg Substanz gaben 0.406 cm³ N (723 mm, 12.5°).

C₁₆H₁₂N₂O₃ (280.12) ber. N 10.00;
gef. N 9.95.

Für den Reduktionsversuch des Diphtaloyl-*p*-Phenylendiamins wurde dieses in einer großen Menge Eisessig suspendiert, der Eisessig zum Sieden erhitzt und nach und nach Zinkstaub in kleinen Mengen eingetragen. Nach mehrstündigem Kochen war sämtliche Substanz in Lösung gegangen. Die Lösung wurde noch warm in überschüssiges Wasser gegossen, das ausgefallene Produkt abgesaugt und aus Eisessig krystallisiert. Während das anfangs erhaltene, krystallisierte Produkt schon zwischen 270 und 280° unter Gasentwicklung schmolz, wurde nach öfterem Umkrystallisieren aus Eisessig schließlich eine in farblosen Nadeln krystallisierende Substanz erhalten, die bei 318 bis 319° ohne Gasentwicklung schmolz. Es mußten wohl mehrere Reduktionsprodukte entstanden sein, die in ihrer Löslichkeit in Eisessig nur wenig verschieden waren, weshalb eine Trennung aller Reduktionsprodukte durch fraktionierte Krystallisation nicht gelang. Bei öfterem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt allmählich. Die Analyse des schließlich zur Analyse verwendeten Produktes vom Fp. 318 bis 319° spricht für ein Dihydroprodukt; eine frühere

Krystallisation ergab einen niedrigeren C- und einen höheren H-Wert.

3·815 mg Substanz gaben 9·96 mg CO₂, 1·28 mg H₂O.

3·860 mg Substanz gaben 0·255 cm³ N (729 mm, 14°).

C₂₂H₁₄N₂O₄ (370·13) ber. C 71·32, H 3·81, N 7·57;

gef. C 71·20, H 3·75, N 7·54.

Untersuchungen in der Reihe der Methyl-1, 2-benzanthrachinone

III. Mitteilung¹

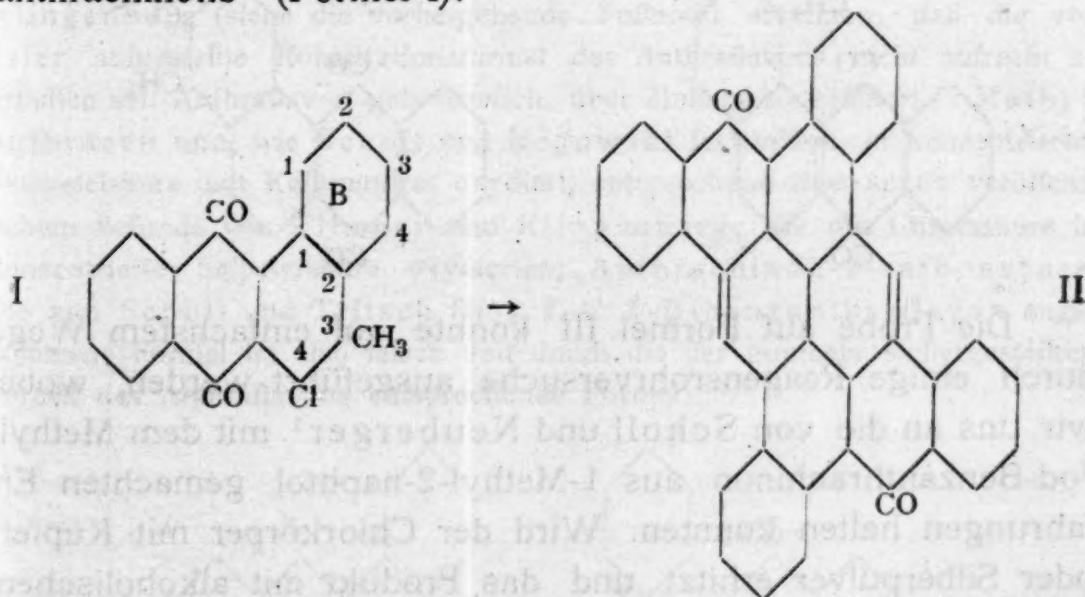
Von

R. Scholl, k. M. Akad. Wiss., Christian Seer und Alois Zinke

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Oktober 1920)

Die im Folgenden mitgeteilten, schon vor dem Kriege abgeschlossenen Untersuchungen gingen parallel und bilden eine Ergänzung zu den auf die Darstellung von Dibenzpyranthronen (vgl. Formel II) abzielenden Versuchen von Scholl und Tritsch (a. a. O.), sowie Scholl und Neuburger (a. a. O.) und steuerten wie diese zunächst hin auf die Gewinnung des noch unbekannten 3-Methyl-4-chlor-1, 2-benzanthrachinons² (Formel I):

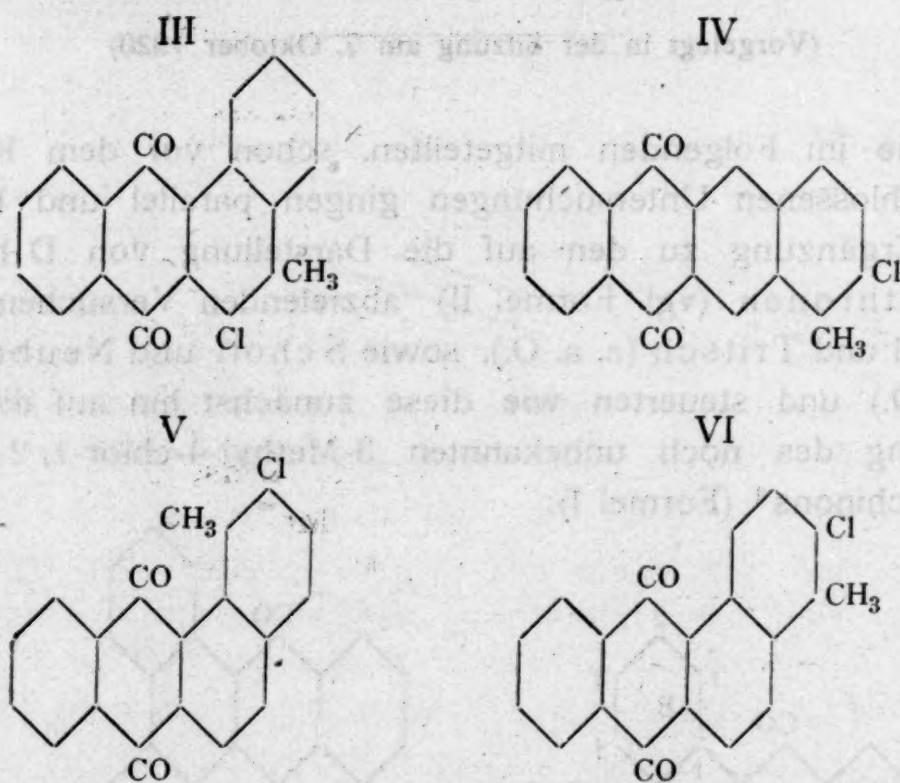


¹ I. und II. Mitteilung Scholl, Tritsch, M. 32, 997 (1911); Scholl, Neuburger, M. 33, 507 (1912).

² Zur Nomenklatur siehe B. 44, 1662 (1911); M. 32, 1043 (1911), M. 33, 507 (1912).

in dem die Substituenten die für die Bildung des Pyranthronkernes erforderliche Stellung besitzen würden.

Wir gingen bei unseren Versuchen, die gleich denen von Scholl, Tritsch und Neuberger zu einer Zeit begonnen wurden, da die Substitutionsverhältnisse des Naphtalins wenig geklärt waren, aus vom 1-Methyl-2-chlornaphtalin, das sich aus dem bekannten 1-Methyl-2-aminonaphtalin leicht gewinnen ließ. Das Methylchlornaphtalin ließ sich durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid und AlCl_3 ohne Schwierigkeit zu einer Naphtoylbenzoesäure und diese weiterhin zu einem Methylchlor-benzanthrachinon kondensieren. Für dieses war zwischen den folgenden vier Konstitutionsformeln zu entscheiden:



Die Probe auf Formel III konnte auf einfachstem Wege durch einige Reagensrohrversuche ausgeführt werden, wobei wir uns an die von Scholl und Neuberger¹ mit dem Methyl-Jod-Benzanthrachinon aus 1-Methyl-2-naphtol gemachten Erfahrungen halten konnten. Wird der Chlorkörper mit Kupfer- oder Silberpulver erhitzt und das Produkt mit alkoholischem Kali verschmolzen, also unter den Bedingungen der Umwandlung von 1-Jod-2-methylanthrachinon über 2,2'-Dimethyl-

¹ M. 33, 532 (1912).

1, 1'-bianthrachinonyl in Pyranthron¹ zur Reaktion gebracht, so erhält man keinen Farbstoff von der Art des Pyranthrons, beziehungsweise der Dibenzpyranthron² (vgl. Formel I \rightarrow II), was beweist, daß der Phtalsäurerest keinesfalls in den substituierten Kern des 1-Methyl-2-chlor-Naphtalins eingetreten war, Formel III also nicht richtig sein kann.

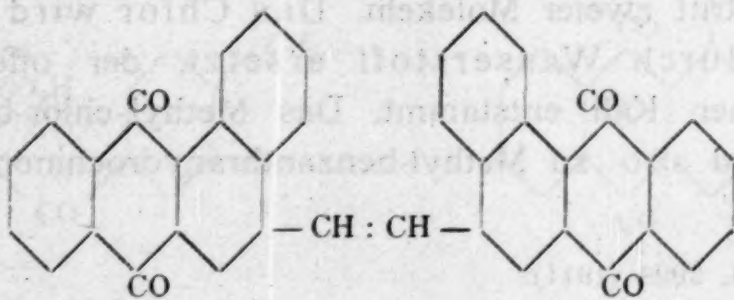
Derselbe Schluß ergibt sich aus dem weiteren Befunde, daß das Methyl-Chlor-Benzanthrachinon mit alkoholischem Kali verschmolzen, keinen Farbstoff von der Art des Anthraflavons,³ beziehungsweise Dibenzanthraflavons⁴ liefert — es zeigt viel-

¹ Scholl, B. 43, 346 (1910).

² Scholl, Seer, A. 394, 121 (1912).

³ B. A. S. F., D. R.-P. 179.893 (M. H. Isler); R. Bohn, B. 43, 1001 (1910); Hepp, Uhlenhuth, Römer, B. 46, 709 (1913); Ullmann, Klingenberg, B. 46, 712 (1913). Siehe auch die folgende Fußnote.

⁴ Scholl, Tritsch, M. 32, 997 (1911); vgl. auch Scholl, B. 44, 2373 (1911). — Die Formulierung von Scholl und Tritsch für das 1, 2, 1', 2'-Dibenzanthraflavon aus 3-Methyl-1, 2-benzanthrachinon und alkoholischem Kali war auf die damals allgemein anerkannte Isler'sche Formel des Anthraflavons gegründet, aber unter der Annahme, daß dieses nicht nach Isler als Abkömmling des Anthracens, sondern des *meso*-Dihydroanthracens aufzufassen sei. Die zur Prüfung dieser Annahme angestellten sorgfältigen Elementaranalysen und Versuche ließen bald und schon vor den Veröffentlichungen von Hepp, Uhlenhuth und Römer und von Ullmann und Klingenberg (siehe die vorhergehende Fußnote) erkennen, daß die von Isler aufgestellte Konstitutionsformel des Anthraflavons nicht aufrecht zu erhalten sei. Anthraflavon gab nämlich, über Zinkstaub destilliert, 2-Methylanthracen und, wie Scholl und Rogowski feststellten, in konzentrierter Schwefelsäure mit Kaliumnitrat oxydiert, entsprechend dem später veröffentlichten Befunde von Ullmann und Klingenberg, die mit Chromsäure in konzentrierter Salpetersäure oxydierten, Anthrachinon-2-carbonsäure. Die von Scholl und Tritsch für 1, 2, 1', 2'-Dibenzanthraflavon angenommene Formel ist also falsch und durch die der nunmehr sichergestellten Formel des Anthraflavons entsprechende Formel:



zu ersetzen.

mehr ein unerwartetes, merkwürdiges Verhalten (siehe unten) — während aus 1-Jod-2-methylanthrachinon, wie wir feststellen konnten, in ähnlicher Weise wie aus 2-Methylanthrachinon selbst, beim Verschmelzen mit alkoholischem Kali ein gelber Farbstoff dieser Art gebildet wird.

Zwischen den Formeln IV einerseits und V und VI andererseits mußte sich durch oxydativen Abbau eine Entscheidung treffen lassen. Aus einem Körper von linearer Anellierung (IV) mußte dabei Anthrachinon-2, 3-dicarbonsäure, aus einem von angularer Anellierung (V und VI) Anthrachinon-1, 2-dicarbonsäure entstehen.

Bei dem Versuche, die Oxydation nach den Angaben von Scholl und Schwinger¹ für den Abbau des 1, 2-Benzanthrachinons mittels Kaliumpermanganats und Schwefelsäure durchzuführen, konnten wir keine Anthrachinondicarbonsäure erhalten. Wahrscheinlich ist der aufgepfropfte und substituierte Benzolkern durch das Chlor gegen das Oxydationsmittel geschützt, das Methyl-chlor-benzanthrachinon konnte unverändert zurückgewonnen werden. Erst als uns ein glücklicher Zufall die chlorfreie Verbindung, das entsprechende Methylbenzanthrachinon in die Hände spielte, konnte die Oxydation mit Erfolg durchgeführt werden.

Das Methyl-chlor-benzanthrachinon gibt bei Verschmelzen mit alkoholischem Kali, wie oben erwähnt, kein Dibenzanthraflavon, zeigt vielmehr ein unerwartetes Verhalten. Es wird nicht nur die Anthrachinongruppe zur Anthrahydrochinongruppe reduziert, sondern auch das Chlor herausgenommen, aber nicht wie früher von Scholl und Seer² auf Grund von Analysen mit nicht ganz reiner Substanz vermutet, unter gleichzeitiger Abgabe eines Wasserstoffatoms durch das Methyl und Bildung eines Dihydroanthracenkernes durch Zusammentritt zweier Molekeln. Das Chlor wird vielmehr einfach durch Wasserstoff ersetzt, der offenbar dem alkoholischen Kali entstammt. Das Methyl-chlor-benzanthrachinon wird also zu Methyl-benzanthrahydrochinon reduziert,

¹ B. 44, 2994 (1911).

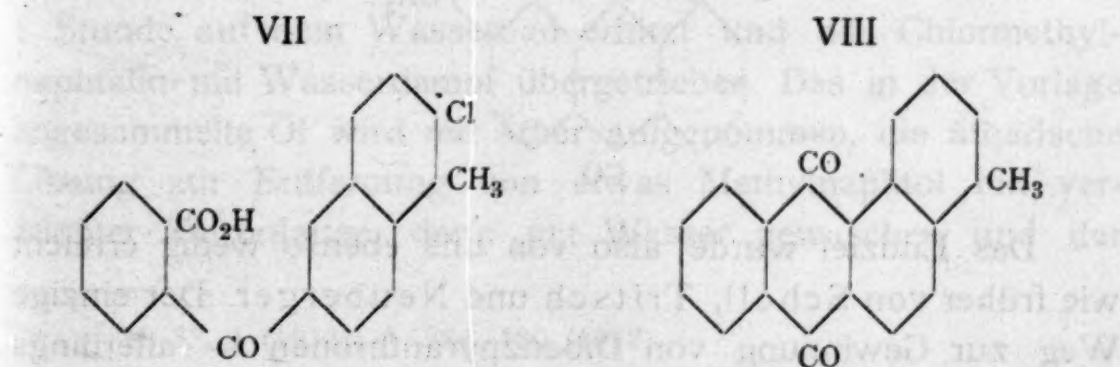
² M. 33, 514 (1912).

das in alkalischer Lösung mit Luft in das entsprechende Methylbenzanthrachinon übergeht. Ein ähnlicher Fall reduzierender Wirkung der alkoholischen Kalischmelze auf kernhalogenierte aromatische Verbindungen ist uns nicht bekannt.

Dieses Methyl-benzanthrachinon ließ sich nun leicht nach der angeführten Vorschrift von Scholl und Schwinger zu einer Säure oxydieren, die sich als Anthrachinon-1, 2-dicarbonsäure erwies.

Es liegt also im Methylchloranthrachinon eine angulare Verbindung vor. Von den jetzt noch zur Erörterung stehenden Formeln V und VI entspricht die zweite der des von Scholl und Neuberger¹ beschriebenen *Bz-4-Methyl-Bz-3-amino-1, 2-benzanthrachinons*. Die Entscheidung war leicht zu führen. Das Amin von Scholl und Neuberger wurde nach Sandmeyer in das Chlorid verwandelt. Das erhaltene *Bz-4-Methyl-Bz-3-chlor-1, 2-benzanthrachinon* (Formel VI) erwies sich als identisch mit unserer Verbindung aus 1-Methyl-2-chlor-naphtalin.

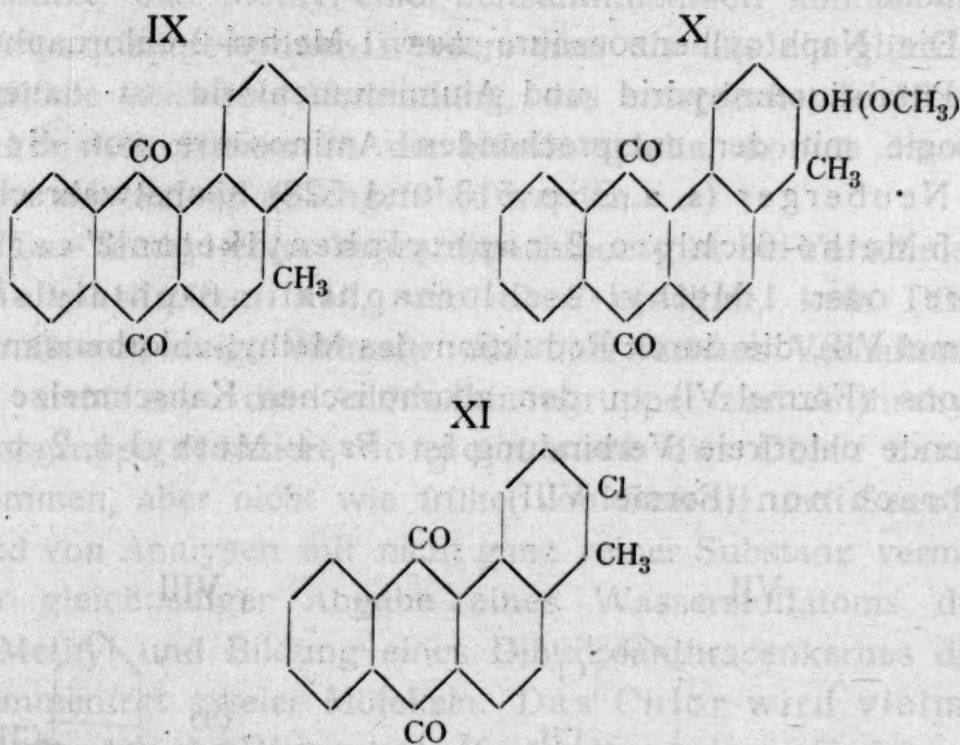
Die Naphtoylbenzoesäure aus 1-Methyl-2-chlornaphtalin mit Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid ist daher in Analogie mit der entsprechenden Aminosäure von Scholl und Neuberger (a. a. O. p. 513 und 528) höchstwahrscheinlich 5-Metho-6-chloro-2-naphtylphenylketon-2'-carbonsäure oder 1-Methyl-2-chlornaphtalin-6-phtalylsäure (Formel VII), die durch Reduktion des Methyl-chlorbenzanthrachinons (Formel VI) in der alkoholischen Kalischmelze entstehende chlorfreie Verbindung ist *Bz-4-Methyl-1, 2-benzanthrachinon* (Formel VIII):



¹ M. 33, 513, 530 (1912).

Die bisherigen Versuche zur Synthese von 3-Methyl-4-chlor-1, 2-benzanthrachinon (Formel I) und weiterhin des Dibenzpyranthrons der Formel II haben somit folgendes ergeben:

1-Methylnaphtalin (Scholl und Tritsch, a. a. O.) reagiert mit Phtalsäureanhydrid und AlCl_3 im methylierten Kerne unter Bildung von 1-Methylnaphtalin-4-phtalylsäure, die zu 3-Methyl-1, 2-benzanthrachinon (Formel IX) kondensiert, aber nicht in das gesuchte 3-Methyl-4-chlor-1, 2-benzanthrachinon (Formel I) verwandelt werden kann. 1-Methyl-2-oxy- und 1-Methyl-2-methoxy-Naphtalin (Scholl und Neuberger, a. a. O.) und das als Ausgangspunkt unserer Versuche dienende 1-Methyl-2-chlornaphtalin zeigen ein davon abweichendes, aber unter sich gleichartiges Verhalten. Sie reagieren mit dem nicht substituierten Kerne, der Phtalsäurerest tritt in die Stellung 6, aus den Phtalylsäuren erhält man Derivate des angularen oder 1, 2-Benzanthrachinons (Formel X und XI):



Das Endziel wurde also von uns ebenso wenig erreicht wie früher von Scholl, Tritsch und Neuberger. Der einzige Weg zur Gewinnung von Dibenzpyranthronen — allerdings mit anderer als bei diesen Untersuchungen ins Auge gefaßten Stellung der dem Anthrachinon angegliederten Benzolkerne —

ist daher auch heute noch der in der Arbeit von Scholl und Seer¹ über die katalytische Abspaltung von Wasserstoff aus aromatischen Kernen und den Aufbau kondensierter Systeme durch Aluminiumchlorid eingeschlagene, durch Verbacken von 3,8-Dinaphtoylpyrenen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid.

In einem Anhang berichten wir über Vorversuche, die auf ein ähnliches Ziel gerichtet waren, wie die vorstehend umrissenen, nämlich die Darstellung der 4-Hologen-3-amino-1,2-benzanthrachinone und weiterhin des 3,4,3',4'-Dibenzflavanthrens², aus α -Methoxynaphtalin, Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid. Sie konnten vor dem Kriege nicht zum Abschlusse gebracht werden, auch ist ihre Fortsetzung heute nicht mehr beabsichtigt.

Versuche.

1-Methyl-2-chlornaphtalin.

26 g rohes 1-Methyl-2-naphtylaminchlorhydrat³ werden mit 260 g konzentrierter Salzsäure zu einer Paste angerieben und unter Kühlung in einer Eis-Kochsalzmischung mit einer Lösung von Natriumnitrit in Wasser bis zur Endreaktion mit Jodkaliumstärkepapier diazotiert. Nachdem nach 1½ Stunden bei 0 bis 5° turbiniert worden, läßt man die Diazoniumsalzlösung schnell durch ein Faltenfilter in eine Lösung von 13 g Kupferchlorür in 130 g konzentrierter Salzsäure einfließen. Am nächsten Tage wird zur Beendigung der Reaktion noch 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und das Chlormethylnaphtalin mit Wasserdampf übergetrieben. Das in der Vorlage angesammelte Öl wird mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung zur Entfernung von etwas Methylnaphtol mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und der

¹ M. 33, 1 (1912); A. 394, 120 (1912).

² Vgl. die Flavanthreinsynthese von Scholl und Dischendorfer B 51, 452 (1918); ferner D. R.-P. 230.455, 183.629, 205.881.

³ Nach Scholl und Neuberger, M. 33, 514 (1914).

beim Verdunsten des mit Chlorcalcium getrockneten Äthers verbleibende Rückstand im Vakuum destilliert. Bei einem Drucke von 12 mm geht das 1-Methyl-2-chlornaphtalin bei 144 bis 145°, unter 23 mm bei 155° als hellgelbes Öl über.

0.1007 g gaben 0.0802 g AgCl.

Gef. Cl. 19.69%. Ber. für $C_{11}H_9Cl$ (176.5) 20.11%.

Isomere Nitro-1-methyl-2-chlornaphtaline.

1.3 g 1-Methyl-2-chlornaphtalin wurden mit 20 cm³ Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 48 Stunden bei einer Temperatur von etwa 5° sich selbst überlassen. Der größte Teil des Öles ist nach dieser Zeit zu einem gelben Körper erstarrt. Das nach dem Eintragen in Wasser, Filtrieren und Nachwaschen mit Wasser verbleibende Rohprodukt ist ein Gemisch von zwei isomeren Mononitrokörpern, von denen man das höher schmelzende Isomere durch fortgesetztes Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhält.

Isomeres vom Schmelzpunkt 133 bis 134°. Nach dreimaligem Umkrystallisieren bildet es lange, feine, hellgelbe Nadeln und schmilzt bei 114 bis 116°. Bei weiterem Umkrystallisieren steigt der Schmelzpunkt langsam an, um bei 133 bis 134° stehen zu bleiben.

0.1236 g gaben 7.4 cm³ N bei 18° und 711 mm.

Gef. N 6.57%. Ber. für $C_{11}H_8O_2NCl$ (221.5) N 6.32%.

Isomeres vom Schmelzpunkt 70 bis 80°. Die Mutterlauge der ersten Krystallisation hinterläßt beim Eindampfen ein schmieriges Produkt, das wahrscheinlich noch unverändertes Ausgangsmaterial enthält. Aus den vereinigten Mutterlaugen der zweiten und dritten Krystallisation wurde ein gelber, fester Körper erhalten, der in den meisten Lösungsmitteln (Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Essigäther, Äther) sehr leicht löslich ist, weniger in Ligroin.

Zur weiteren Reinigung löst man den Mutterlaugenrückstand in heißem Ligroin, filtriert von den nach einigen Stunden

ausgeschiedenen Krystallen ab und dampft das Filtrat zur Trockene. Der Rückstand wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Feine, gelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt zwischen 70 und 80° liegt.

0.1469 g gaben 8.3 cm³ N bei 19° und 729 mm.

Gef. N 6.34 %. Ber. für C₁₁H₈O₂NCl (221.5) N 6.32 %.

Da das 1-Methyl-2-chlor-Naphtalin bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in 1-Methyl-2-chlor-Naphtalin-6-phtalylsäure übergeht (Formel VII), ist anzunehmen, daß eines der vorstehend beschriebenen isomeren Nitroderivate 1-Methyl-2-chlor-6-nitro-Naphtalin ist.

1-Methyl-2-chlor-naphtalin-6-phtalylsäure (Formel VII).

1 g 1-Methyl-2-chlor-naphtalin wurde mit 1 g Phtalsäureanhydrid (Theorie 0.84 g) und 1 g Aluminiumchlorid in 10 cm³ Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach 3 Stunden wurde nochmals 1 g Aluminiumchlorid zugegeben und weitere 4 Stunden gekocht. Die Schwefelkohlenstofflösung wird über Gelb dunkelrot, während sich das Reaktionsprodukt als schwarze, zähe Masse ausscheidet. Man verdampft den Schwefelkohlenstoff, zersetzt die Aluminiumchloriddoppelverbindung durch Zugabe von Wasser, verdünnt mit 400 cm³ Wasser und kocht längere Zeit unter Einleiten von Wasserdampf. Der ungelöste Teil wird in verdünnter Natronlauge aufgenommen und die Phtalylsäure durch Salzsäure in weißen Flocken ausgefällt.

1-Methyl-2-chlor-naphtalin-6-phtalylsäure löst sich in fast allen organischen Mitteln sehr leicht, weshalb das Umkrystallisieren mit großen Verlusten verbunden ist. Am besten eignet sich Benzol. Aus diesem erhält man die Säure in Form kleiner, farbloser, prismatischer Krystalle, die an der Luft verwittern. Die reine Verbindung schmilzt bei 182° (unkorr.).

0.1340 g gaben 0.0612 g AgCl.

Gef. Cl 11.29 %. Ber. für C₁₉H₁₃O₃Cl (324.5) Cl 10.94 %.

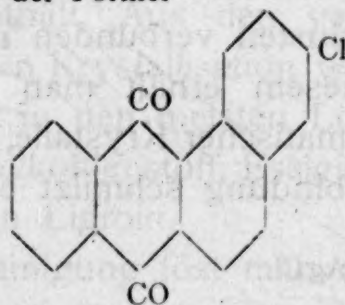
Bz-4-Methyl-Bz-3-chlor-1, 2-benzanthrachinon¹ (Formel VI).

Die Kondensation der Phtalylsäure zum Anthrachinon-derivate läßt sich mit konzentrierter Schwefelsäure oder über das Säurechlorid mit Aluminiumchlorid bewerkstelligen.

1. Mit konzentrierter Schwefelsäure. Man löst 2 g rohe 1-Methyl-2-chlor-6-naphtalinphtalylsäure in 30 cm³ konzentrierter Schwefelsäure von 14% Anhydridgehalt und erhitzt 4 Stunden auf 50 bis 52°. Die Lösung wird über braun violett. Nach dem Erkalten gießt man in Wasser, erhitzt zum Zwecke besseren Filtrierens zum Sieden, filtriert, und wäscht etwas gebildete Sulfosäure mit heißem Wasser heraus, bis das Filtrat völlig farblos läuft. Ausbeute 1.3 g.

2. Über das Säurechlorid mit Aluminiumchlorid. Man löst 0.5 g Rohsäure in 2.5 g Thionylchlorid und kocht eine halbe Stunde am Wasserbade. Die Lösung nimmt hierbei eine violette Farbe an. Das nach dem Abdampfen des Thionylchlorids im Vakuum verbleibende Säurechlorid wurde mit 10 cm³ Schwefelkohlenstoff und 0.3 g Aluminiumchlorid 4 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die Lösung

¹ Da dieser aus 1-Methyl-2-chlor-Naphtalin entstandenen Verbindung höchstwahrscheinlich diese Konstitution zukommt, dürfte wohl die von Heller (B. 46, 1499 [1913]) aufgestellte Formel für das aus 2-Chlor-Naphtalin erhaltene »β-Chlor-β, β-naphtanthrachinon« mit einem Fragezeichen zu versehen sein, um so mehr, als die durch oxydativen Abbau daraus gewonnene Anthrachinondicarbonsäure (a. a. O., 1504) nach einer dem Einem von uns gewordenen brieflichen Mitteilung des Herrn Heller (vom 27. Mai 1913) bei erneuter Prüfung »bei ungefähr 319 bis 321°« schmolz, d. i. der uncorr. Schmelzpunkt des von Scholl und Schwinger (B. 44, 2994, 2997 [1911]) beschriebenen Anthrachinon-1, 2-dicarbonsäure-Anhydrids, der bei langsamem Erhitzen der Anthrachinon-1, 2-dicarbonsäure beobachtet wird. Der korrigierte Schmelzpunkt ist, wie wir neuerdings festgestellt haben, 323 bis 325°. Das Heller'sche »Chlornaphtanthrachinon« dürfte demnach wohl als Bz-3-Chlor-1, 2-benzanthrachinon der Formel



aufzufassen sein.

wird über Rot violett. Man verdampft den Schwefelkohlenstoff, zersetzt den Rückstand mit Wasser, filtriert und wäscht den Filtrerrückstand zur Entfernung von zurückgebildeter Säure mit Natriumcarbonat und schließlich mit Wasser aus.

Das nach diesen Methoden erhältliche Methylchlorbenzanthrachinon krystallisiert aus Eisessig (schwer löslich) oder aus Nitrobenzol (ziemlich leicht löslich) in gelben oder grünlichgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 268° (unkorr.). Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist braun.

0.1430 g gaben 0.3892 g CO_2 und 0.0516 g H_2O .

0.1229 g gaben 0.0580 g AgCl .

Gef. C 74.23, H 4.04, Cl 11.67 %.

Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$ (306.5) C 74.39, H 3.62, Cl 11.58 %.

***Bz-4-Methyl-Bz-3-chlor-1, 2-benzanthrachinon aus
Bz-4-Methyl-Bz-3-amino-1, 2-benzanthrachinon.***

0.2 g *Bz-4-Methyl-Bz-3-amino-1, 2-benzanthrachinon*¹ wurden in 2 cm³ konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die Lösung vorsichtig mit 0.1 g Natriumnitrit versetzt. Nach 6 Stunden wurde das gebildete Diazoniumsulfat durch Eiswasser abgeschieden, auf dem Filter gesammelt und mit Alkohol und Äther ausgewaschen. Es wurde sodann in eine Lösung von 2 g Kupferchlorür in 10 cm³ konzentrierter Salzsäure eingetragen, die Flüssigkeit eine halbe Stunde im siedenden Wasserbad erwärmt, mit Wasser verdünnt, filtriert und der Rückstand mit Wasser gewaschen und getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol erhält man feine, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 270 bis 271° (unkorr.). Der Mischschmelzpunkt mit dem aus 1-Methyl-2-chlornaphtalin dargestellten *Bz-4-Methyl-Bz-3-chlor-1, 2-benzanthrachinon* lag bei 270° . Auch die Löslichkeit, das Verhalten in der Schmelze mit alkoholischem Kali und der Chlorgehalt stimmten mit dem Präparat aus 1-Methyl-2-chlornaphtalin überein.

4.487 mg gaben 2.125 mg AgCl .

Gef. Cl 11.72 %. Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$ 11.57 %.

¹ Scholl, Neuberger, M. 33, 530 (1912).

Die Verbindung ist somit das Chloranalogon des von Scholl und Neuberger¹ dargestellten *Bz-4-Methyl-Bz-3-jod-1, 2-benzanthrachinons*.

***Bz-4-Methyl-1, 2-benzanthrachinon*² aus reinem *Bz-4-Methyl-Bz-3-chlor-1, 2-benzanthrachinon*.**

1 g *Bz-4-Methyl-Bz-3-chlor-1, 2-benzanthrachinon* wurde mit 20 g gepulvertem Ätzkali, 0.5 g entwässertem Natriumacetat und 20 g Alkohol im offenen, kleinen Kolben erhitzt, bis der Siedepunkt des alkoholischen Kalis auf 175° gestiegen war. Dann wurde ein Rückflußkühler aufgesetzt und weitere 5 Stunden im Sieden erhalten. Die Schmelze wird durch Bildung der Anthrahydrochinonstufe violett. Man löst die beim Erkalten braun gewordene Schmelze in Wasser und leitet Luft durch die Flüssigkeit, bis sie farblos geworden ist. Dabei scheidet sich ein grüner Körper ab. Es wird mit Salzsäure übersättigt, wobei die grüne Farbe des Niederschlages, die wahrscheinlich auf die Entstehung kleiner Mengen der durch Luft schwer oxydierbaren Anthranolstufe zurückzuführen ist, in Rotbraun umschlägt. Das rotbraune Produkt wird auf dem Filter gesammelt und mit verdünnter Salzsäure und Wasser ausgewaschen. Durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, bildet die Verbindung zu Büscheln vereinigte, hellbraune Nadeln und schmilzt bei 215 bis 216° (unkorr.), also um etwa 40° höher als das von Scholl und Tritsch³ beschriebene 3-Methyl-1, 2-benzanthrachinon. Sie ist leichter löslich als der Chlorkörper, aus dem sie erhalten. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist schmutziggrün. Die alkalische Hydrosulfit-Küpe ist dunkelrotbraun, die Anfärbung hellbraun und oxydiert sich an der Luft zu einem lichten Gelb. Sie entspricht der Anfärbung mit 1, 2-Benzanthrachinon (Naphtanthrachinon nach Græbe).

3.545 mg gaben 10.895 mg CO₂ und 1.30 mg H₂O.

0.1110 g gaben 0.3374 g CO₂ und 0.426 g H₂O.

Gef. C 83.82, 83.35, H 4.10, 4.31 %.

Ber. für C₁₉H₁₂O₂ C 83.79, H 4.44 %.

¹ M. 33, 531 (1912).

² Vgl. Scholl, Neuberger, M. 33, 533 (1912).

³ M. 32, 1009 (1911).

*Mikro-Molekulargewichtsbestimmung nach Pregl in siedendem Benzol.*¹ $K = 2 \cdot 70$.

1. 10·28 mg Substanz erhöhten den Siedepunkt von 1·34 g Benzol um 0·079°.
2. 17·71 mg Substanz erhöhten den Siedepunkt von 1·34 g Benzol um 0·128°.

Gef. M. 263, 279. Ber. für $C_{19}H_{12}O_2$ 272·1.

Abbau des Bz-4-Methyl-1, 2-benzanthrachinons zur Anthrachinon-1, 2-dicarbonsäure.

0·2 g Bz-4-Methyl-1, 2-benzanthrachinon wurden in 8 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst, die Lösung unter Umrühren in 16 cm³ heißes Wasser eingetragen, 0·8 g Kaliumpermanganat in kleinen Anteilen hinzugefügt und der abgeschiedene Braunstein mit Oxalsäure in Lösung gebracht. Nach dem Erkalten wurde filtriert und der Filtrerrückstand mit heißem Ammoniak ausgelaugt. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt Salzsäure die Dicarbonsäure als gelben Niederschlag. Durch viertelstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde sie in das Anhydrid übergeführt, das sich beim Erkalten der Lösung in blätterigen Krystallen abscheidet. Auf dem Filter mit Eisessig, Alkohol und Äther gewaschen, schmilzt dieses bei 317° (unkorr.). Der Mischschmelzpunkt mit einem nach Scholl und Schwinger² dargestellten Anthrachinon-1, 2-dicarbonsäureanhydrid lag bei 319° (unkorr.).

Isomeres Methylbenzanthrachinon aus unreinem Methyl-chlorbenzanthrachinon.

Aus der alkoholischen Kalischmelze eines ebenfalls aus 1-Methyl-2-chlornaphtalin und Phtalsäureanhydrid dargestellten, aber nur einmal umkrystallisierten, unreinen Chlormethylbenzanthrachinons wurde einmal ein Produkt erhalten, das mit dem vorhin beschriebenen Bz-4-Methyl-1, 2-benzanthrachinon nicht identisch war.

¹ Den Herren Prof. Dr. F. Pregl und Dr. Hans Lieb sagen wir für diese schon Anfang 1913 ausgeführte Bestimmung auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank.

² B. 44, 2992 (1911).

Das Produkt krystallisierte aus Alkohol, Aceton und Eisessig in gelbbraunen Nadeln, die bei 225 bis 226° schmolzen und in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe löslich waren.

0.1041 g gaben 0.3205 g CO₂ und 0.0459 g H₂O.

Gef. C 83.97, H 4.90 %. Ber. für C₁₉H₁₂O₂ C 83.79, H 4.44 %.

Aus der Analyse geht hervor, daß ein Produkt von der Zusammensetzung eines Methylbenzanthrachinons vorlag.

Es wurde auf die früher angegebene Weise mit Kaliumpermanganat oxydiert und die dabei erhaltene Säure wie oben mit Essigsäureanhydrid behandelt. Das Produkt (Anhydrid?) schmolz bei 323°. Der Mischschmelzpunkt mit Anthrachinon-1, 2-dicarbonsäureanhydrid war ganz unscharf. Die Mischung schmolz von 300 bis 314° unter Aufschäumen. Durch Sublimieren im Kohlendioxydstrom wurden farblose Blätter erhalten. Der Schmelzpunkt stieg hierbei auf 336 bis 337° (unkorr.).

Die Verbindung war demnach kein Anthrachinon-1, 2-dicarbonsäureanhydrid, auch kann es nicht identisch sein mit dem Anhydrid der Anthrachinon-2, 3-dicarbonsäure, das nach Elbs bei 290° schmilzt.¹

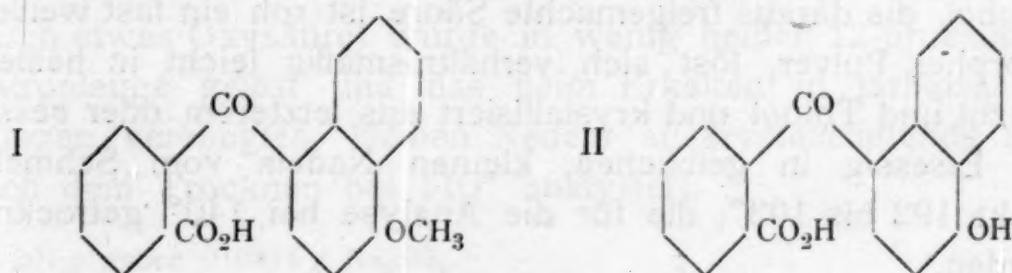
Anhang.

Bringt man 1-Methoxynaphtalin mit Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff zur Reaktion, so erhält man nebeneinander zwei Säuren.

Die erste vom Fp. 192 bis 193° löst sich zunächst in verdünnter Natronlauge mit gelblicher Farbe, krystallisiert aber bald darauf in Form ihres Mononatriumsalzes (vielleicht eines Ketonhydrats), verbraucht bei der Titration 1 Äquivalent NaOH und enthält nach der Methoxylbestimmung 1 OCH₃. Die Analyse steht mit diesen Beobachtungen im Einklang. Die Säure ist eine Methoxynaphtalin-Phtaloylsäure.

¹ J. pr. Ch. (2), 41, 9 (1890).

Die zweite vom Fp. 206 bis 208° löst sich in verdünnter Natronlauge grün und krystallisiert aus dieser Lösung nicht als Natriumsalz, ist nach der Titration zweibasisch und enthält kein Methoxyl. Sie ist nach der Analyse eine Oxy-naphtalinphtaloylsäure, aber verschieden von der 1-Oxy-naphtalin-2-phtaloylsäure vom Fp. 186 bis 187° aus 1-Naphtol, Phtalsäureanhydrid mit konzentrierter Schwefelsäure und Borsäure oder mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff.¹ Sie ist also wahrscheinlich 4-Oxy-naphtalin-1-phtaloylsäure (Formel II) und entstanden aus der vorgenannten Methoxysäure, der also die entsprechende Konstitution (Formel I) zukommen würde, was auch aus der Gleichartigkeit der Bildungsweise mit der 1-Methyl-4-naphtalinphtaloylsäure von Scholl und Tritsch² zu schließen ist.



Die Konstitution der beiden Säuren wäre endgültig zu beweisen entweder durch Oxydation der Oxysäure oder des durch Kondensation daraus erhältlichen Oxy-benz-anthrachinons, wobei in beiden Fällen — wenn Formel II richtig — Diphtalylsäure zu erwarten wäre.³

1. 4-Methoxynaphtyl-phenyl-keton-2'-carbonsäure oder 4-Methoxy-naphtalin-1-phtaloylsäure (Formel I).

Man erhitzt 10 g 1-Methoxynaphtalin,⁴ 10 g Phtalsäureanhydrid und 20 g Aluminiumchlorid mit 150 cm³ Schwefelkohlenstoff 8 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden, gießt den Schwefelkohlenstoff ab, zersetzt den schwarzen Sirup mit $\frac{5}{4}$ l sehr verdünnter Salzsäure, kocht einige Zeit im

¹ Deichler und Weizmann, B. 36, 557, 559 (1903).

² M. 32, 997 (1911).

³ Siehe Scholl, Schwinger, B. 44, 2992 (1911).

⁴ Nach Gättermann, A. 244, 72.

Dampfstrom, um den größten Teil des unveränderten Methoxynaphtalins abzutreiben, filtriert kalt, wobei nur die Phtalsäure in Lösung bleibt, nimmt den Rückstand in ganz verdünnter Natronlauge auf, äthert etwa noch vorhandenes Methoxynaphtalin aus und fällt das Reaktionsprodukt mit Salzsäure. Ausbeute $12\frac{1}{2}$ g. Man löst nun rasch in möglichst wenig kalter 12prozentiger Natronlauge und läßt über Nacht stehen. Es krystallisieren 7 g Natriumsalz der Methoxynaphtalinphthaloylsäure in hellgelben Blättchen, während das Salz der Oxynaphtalinphthaloylsäure in Lösung bleibt (Filtrat F). Zur vollständigen Reinigung der Säure dürfte dieser Prozeß öfters zu wiederholen sein.

Das Natriumsalz der Methoxynaphtalinphthaloylsäure löst sich schon in der Kälte leicht in reinem Wasser und in Alkohol, die daraus freigemachte Säure ist roh ein fast weißes, amorphes Pulver, löst sich verhältnismäßig leicht in heißem Benzol und Toluol und krystallisiert aus letzterem oder besser aus Eisessig in gelblichen, kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 192 bis 193°, die für die Analyse bei 140° getrocknet wurden.¹

0.1764 g gaben 0.4808 g CO₂ und 0.0738 g H₂O.

Ber. für C₁₉H₁₄O₄ (306.11) C 74.48, H 4.61.

Gef. C 74.34, H 4.68.

Frei von der Säure vom Fp. 206 bis 208° scheint diese Säure zu entstehen, wenn man Methoxynaphtalin, Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid mit dem zwölffachen des Methoxynaphtalins an Nitrobenzol 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Ausbeute an Rohprodukt aus 3 g Methoxynaphtalin 3.4 g. Schmelzpunkt (aus Toluol) bei 193 bis 194°.

4-Methoxy-Naphtalin-1-phthaloylsäure löst sich in verdünnter Natronlauge oder Sodalösung zunächst mit gelblicher Farbe, um nach kurzer Zeit als Salz auszukrystallisieren, vielleicht in Form eines schwerlöslichen Keton-

¹ Die Verbrennung gibt nur bei Benutzung eines Dennstedt'schen Platinsternes brauchbare Werte für Kohlenstoff. Vgl. Holdermann, Scholl, B. 43, 342 (1910).

hydrats. In wässrigem Ammoniak löst es sich schwer und krystallisiert aus der heiß bereiteten Lösung als hellgelbes Ammonsalz in Nadeln. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rot und wird beim Erwärmen dunkelbraunrot, dann violettrot.¹

Titration der Methoxysäure (enthält wahrscheinlich etwas Oxysäure) mit $\frac{1}{10}$ norm. NaOH:

0.1429 g verbrauchten 5.53 cm^3 $\frac{1}{10}$ -norm. NaOH = 0.0221 g NaOH.

Ber. für 1 Äquiv. NaOH 0.0186 g.

Methoxylbestimmung nach Zeisel:

0.2152 g gaben 0.1362 g AgJ.

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_3 \cdot \text{OCH}_3$ (306.11) OCH_3 10.13. Gef. OCH_3 8.36.

Natriumsalz. Die Säure (wahrscheinlich verunreinigt durch etwas Oxysäure) wurde in wenig heißer 12-prozentiger Natronlauge gelöst und das beim Erkalten in farblosen zu Warzen vereinigten, kleinen Nadeln auskrystallisierende Salz nach dem Trocknen bei 110° analysiert.

0.1201 g gaben 0.0315 g Na_2SO_4 .

Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Na}$ (328.1) Na 7.01. Gef. Na 8.49.

Calciumsalz. Durch Füllen der wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit Chlorcalcium. Das Salz fällt krystallinisch, ist schwer löslich in heißem Wasser und krystallisiert daraus in farblosen, glänzenden Blättchen. Für die Analyse wurde es bei 115° getrocknet.

0.2560 g gaben 0.0216 g CaO.

Ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{Ca}$ (650.3) Ca 6.16. Gef. Ca 6.03.

2. 4-Oxynaphtyl-phenylketon-2'-carbonsäure oder 4-Oxy-naphtalin-1-phtaloylsäure (Formel II).

Diese Säure ist im alkalischen Filtrate *F* vom Natriumsalz der 4-Methoxynaphtyl-phenyl-keton-2'-carbonsäure enthalten.

¹ Für die Verseifung zur unten beschriebenen Oxysäure kommen in erster Linie Aluminiumchlorid (Hartmann, Gattermann, B. 25, 3531 [1892]), Eisessig mit Bromwasserstoff (Störmer, B. 41, 321 [1908]), und Eisessig mit konzentrierter Schwefelsäure (Schlenk, A. 368, 294 [1909]) in Betracht.

Dieses wird mit Wasser auf $\frac{1}{2}$ l verdünnt und mit Salzsäure gefällt, wobei etwa noch vorhandene Phtalsäure in Lösung bleibt. Die gefällte Säure löst sich sehr leicht in kaltem Alkohol und Aceton, leicht in heißem Äther und Eisessig, schwer in siedendem Benzol, sehr schwer in siedendem Wasser. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig scheidet sie sich in langen, feinen, gelblichen Nadeln aus, mit Krystalleisessig, den sie bei 130° verliert. Sie schmilzt nach vorherigem Sintern bei 206 bis 208° , ist also noch nicht ganz rein. Aus alkalischer Lösung wird sie durch Salzsäure krystallinisch gefällt.

0.1540 g gaben 0.4158 g CO_2 und 0.0551 g H_2O .

0.1106 g gaben 0.2998 g CO_2 und 0.0429 g H_2O .

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (292.1) C 73.95, H 4.15.

Gef. C 73.64, 73.93; H 4.00, 4.34.

Die 4-Oxy-Naphtalin-1-phtaloylsäure löst sich in Alkalien und Ammoniak mit grüner Farbe und bildet darin im Gegensatz zur Methoxysäure, aber in Übereinstimmung mit der 1-Oxy-Naphtalin-2-phtaloylsäure¹ leicht lösliche Salze. Aus heiß gesättigter Lösung in mäßig konzentrierter Natronlauge läßt sich ein Natriumsalz krystallisiert erhalten. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Chlorcalcium und Barytwasser keine Niederschläge, mit Silbernitrat nach Abdampfen des überschüssigen Ammoniaks aus nicht zu verdünnten Lösungen einen gelben Niederschlag, der sich in siedendem Wasser zersetzt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Säure rot. Die Methoxylbestimmung nach Zeisel ergab ein negatives Resultat.

Titration der Säure vom Fp. 206 bis 208° :

0.1348 g verbrauchten 9.87 cm^3 $\frac{1}{10}$ -norm. NaOH = 0.0395 g NaOH.

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Na}_2$ 0.0369 g NaOH.

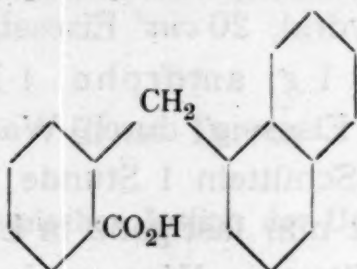
Für die Kondensation der Oxy- und Methoxy-Naphtalin-phtaloylsäure zu den entsprechenden Anthrachinonderivaten kommt in erster Linie Phosphorpentoxyd,² für die der Oxy-

¹ Deichler, Weizmann, B. 36, 554 (1903).

² Phosphorpentoxyd eignet sich für die Kondensation von o-Benzoylbenzoesäure zu Anthrachinon vortrefflich, wenn man, dem Rate von Behr und van Dorp (B. 7, 578 [1874]) folgend, die Temperatur nicht auf 200° ansteigen läßt, sondern bei etwa 120° hält.

naphtalinphtaloylsäure auch Verbacken mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in Frage, da konzentrierte Schwefelsäure schon bei 120° sulfurierend wirkt. Verbacken der Oxysäure mit Aluminiumchlorid mit Ansteigen der Temperatur im Laufe von 6 Stundeh von 105 auf 160° gab in der Tat ein Produkt von den Eigenschaften eines Oxyanthrachinons.

3. 1-Naphtylphenylmethan-2'-carbonsäure.



Die Reduktion der Naphtoylbenzoesäure wurde als Vorstudie zu der geplanten, aber nicht mehr zur Ausführung gelangten Reduktion der Methoxy- und Oxy-Naphtoylbenzoesäure ausgeführt.

10 g 1-Naphtylphenylketon-2'-carbonsäure (α -Naphtoyl-o-benzoesäure vom Schmelzpunkt 172°)¹ wurde mit 150 cm³ 2-norm. Natronlauge und 12 g Zinkstaub 15 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Man filtriert, fällt das Filtrat mit Salzsäure und den Niederschlag aus kalter, verdünnter Sodalösung um, worin er bis auf einige wenige Flocken löslich ist. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt (Ausbeute an einmal umkrystallisierter Säure = 6 g), bildet die Säure farblose Tafeln und schmilzt bei 145 bis 146°. Für die Analyse (Dennstedt'scher Platinstern!) wurde sie bei 110° getrocknet.

0.1249 g gaben 0.3782 g CO₂ und 0.0590 g H₂O.

Ber. für C₁₈H₁₄O₂ (262.11) C 82.41, H 5.38.

Gef. C 82.58, H 5.29.

Sie ist in der Kälte unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, leichter in Äther, sehr leicht in Chloroform, in der Hitze sehr leicht in allen genannten Mitteln, ausgenommen Ligroin, und verleiht in reinem Zustande diesen

¹ Gabriel, Colman, B. 33, 448, 719 (1900); Heller, B. 45, 665 (1912).

Lösungen keine Fluoreszenz. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich gelb; beim Erwärmen wird die Farbe erst braun, dann grün.

Nitro-1-naphtylphenylmethan-2'-carbonsäure.

Von den zahlreichen Nitrierversuchen gab nur der folgende ein einigermaßen brauchbares Resultat.

In eine kalt bereitete Mischung von 10 cm³ HNO₃ (1·52), 6 cm³ Essigsäureanhydrid, 20 cm³ Eisessig und etwas Harnstoff trägt man bei 6° 1 g amorphe 1-Naphtylphenylmethan-2'-carbonsäure (aus Eisessig durch Wasser gefällt) ein und läßt unter häufigem Schütteln 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Die Säure ist nun fast ganz in Lösung gegangen. Man filtriert, trägt das Filtrat in Wasser ein, filtriert vom gelben Niederschlag ab, wäscht mit Wasser nach, löst in kalter, verdünnter Soda und fällt das Filtrat mit Salzsäure. Ausbeute 1 g. Für die Analyse wurde bei 75° getrocknet.

0·1776 g gaben 7·0 cm³ N (22°, 737 mm).

Ber. für C₁₈H₁₃O₄N (307·11) N 4·56. Gef. N 4·42.

Ob das Produkt rein oder eine Mischung von Isomeren ist, wurde nicht festgestellt.

Über einige Nitramine der Anthrachinonreihe

Von

Ernst Terres

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Oktober 1920)

Die im folgenden mitgeteilten, schon vor dem Kriege ausgeführten, aber infolge äußerer Umstände nicht zum endgültigen Abschluß gelangten Versuche bilden eine Fortsetzung der von Scholl¹ und verschiedenen Mitarbeitern ausgeführten Untersuchungen über durch direkte Nitrierung von Aminoanthrachinonen entstehende Nitramine der Anthrachinonreihe.

Diese Nitramine zeigen eine bedeutende Temperaturempfindlichkeit und verpuffen wenig über 100°. Ihre Zersetzlichkeit bereitet der Reinigung vielfach Schwierigkeiten, um so mehr als in der Regel Gemische verschiedener kernnitrierter Nitramine entstehen, deren Trennung an sich schon mit Umständlichkeiten verbunden ist.

Die stickstoffgebundenen (Nitramin-) Nitrogruppen lassen sich durch gewisse Mittel entfernen und durch Wasserstoff ersetzen, wofür sich Phenol in konzentrierter Schwefelsäure am besten bewährte,² und die so entstehenden Aminonitro-

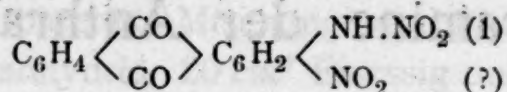
¹ B. 37, 4427 (1905); vgl. auch Schöll, Krieger, B. 37, 4686 (1905).

² Über eigenartige Umwandlungsprodukte der Nitramine der Anthrachinonreihe durch Säuren allein siehe Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co., D. R. P. 220032 (Friedlaender, Fortschritte der Teerfarben-Fabrikation, IX, 718 [1908—1909]). Vgl. auch Griesheim-Elektron, D. R. P. 259432 (Friedlaender, XI, 560 [1912—14]).

verbindungen werden durch die in der Anthrachinonreihe üblichen Mittel, z. B. Ammonium- oder Natriumsulfid, leicht zu den entsprechenden Polyamino-anthrachinonen reduziert.

I. Nitramine und Derivate aus 1-Aminoanthrachinon.

Nitro-1-nitramino-anthrachinon



1-Aminoanthrachinon wird von stärkster Salpetersäure viel langsamer angegriffen als 2-Aminoanthrachinon.¹ Nach 1 bis 1½ Stunden bei etwa -10° ist nur ein Zehntel in Nitramin verwandelt, das in der Hauptsache aus Mononitro-1-nitramino-anthrachinon besteht.

Man trägt 10 g 1-Amino-anthrachinon an der Turbine langsam in 100 cm³ entfärbte und bei -10 bis -12° gehaltene Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.50 ein, rührt nach 1½ stündigem Turbinieren die Flüssigkeit in die zehnfache Menge Wasser ein und entzieht dem Niederschlag, der zum Teil aus unverändertem 1-Amino-anthrachinon besteht, das Nitramin durch heiße 20prozentige Natriumacetatlösung. Beim Erkalten der filtrierten Lösung scheidet sich das Natriumsalz des Nitramins in gelbbraunen Krystallen aus. Nochmals aus Natriumacetat umkrystallisiert, ist es analysenrein,

0.1063 g Substanz gaben 0.0224 g Na₂SO₄.

Gef. Na 6.83, ber. für C₁₄H₆O₆N₃Na (335.13) 6.88

und scheidet mit verdünnter Salzsäure das freie Mononitro-1-nitramino-anthrachinon als hellbraunen Niederschlag aus, der mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und für die Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurde.

0.2020 g Substanz gaben 0.3995 g CO₂ und 0.0495 g H₂O.

0.1284 g Substanz gaben 16.4 cm³ Stickstoff (26°, 726 mm).

Gef. C 53.95, H 2.74, N 13.93; ber. für C₁₄H₇O₆N₃ (313.08) C 53.66, H 2.25, N 13.42.

¹ Scholl, B. 37, 4431 (1905).

Rasch erhitzt, verpufft das Nitramin bei 149 bis 151°, langsam erhitzt 10 bis 15° tiefer.

Versuche über die Stellung der kerngebundenen Nitrogruppe wurden nicht angestellt. Nach dem D. R. P. 156803 (Höchst)¹ soll 1-Nitramino-anthrachinon durch Salpetersäure in 4-Nitro-1-nitramino-anthrachinon übergeführt, nach dem D. R. P. 259432 (Griesheim-Elektron)² soll es durch konzentrierte Schwefelsäure in ein Gemisch von 1.2- und 1.4-Aminonitro-anthrachinon³ umgelagert werden. Der Verpuffungspunkt des 4(?) -Nitro-1-nitramino-anthrachinons ist in der ersten genannten Patentschrift zu »etwa 117°« angegeben, während wir für unser Nitro-1-nitramino-anthrachinon je nach Art des Erhitzens 135 bis 151° beobachtet haben. Die Angabe der Patentschrift bezieht sich aber auf rohe, unsere Beobachtung auf reine Substanz. Diestellungsfrage ist daher durch diesen Vergleich nicht entschieden.

2-4-Dinitro-1-nitramino-anthrachinon.

Bei längerer Einwirkungsdauer der Salpetersäure auf 1-Amino-anthrachinon entstehen Gemische von Mono- und Dinitro-1-nitramino-anthrachinon und es gelingt durch KrySTALLISATION der Natriumsalze die zweite Verbindung in reiner Form aus dem Gemische abzuscheiden.

Zu dem Zwecke wurden wieder 10 g 1-Amino-anthrachinon im Verlauf von 40 Minuten in 100 cm³- entfärbte Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.50, der für einen regelmäßigen Reaktionsverlauf 1 g Harnstoff zugesetzt war, bei -10° eingetragen. Es wurde noch 2 Stunden bei dieser

¹ Friedlaender, VIII, 286 (1905—1907). Die in diesem Patent unter Hinweis auf das D. R. P. 146848 der B. A. S. F. (Friedlaender, VII, 178 [1902—1904]) gemachte Angabe, daß bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Aminoanthrachinone zuerst Nitrierung im Kern, dann erst in der Seitenkette stattfindet, steht im Gegensatz zu der Annahme von Scholl (B. 37, 4430 [1905]).

² Friedlaender, XI, 560 (1912—1914).

³ Ein 2-Nitro-1-amino-anthrachinon ist auch erwähnt im D. R. P. 167410 von Bayer u. Co. (Friedlaender, VIII, 298 [1905—1907]) als Verseifungsprodukt des zugehörigen Urethans.

Temperatur turbinert und dann 15 Stunden bei 0° stehen gelassen. Ein kleiner Teil des Reaktionsproduktes, dessen Menge durch Zufügen von Eisessig noch vermehrt werden konnte, hatte sich in kleinen gelben Krystallen an den Wandungen des Gefäßes angesetzt. Auf einem Asbestfilter gesammelt (Filtrat A) und für sich untersucht (Verpuffungspunkt des Nitramins und Analysen des Natriumsalzes) gab er sich als nur wenig verunreinigtes Dinitro-nitramino-anthrachinon zu erkennen.

Die Hauptuntersuchung wurde an dem Filtrat A ausgeführt. Es wurde in Eiswasser eingetragen, der gelbbraune Niederschlag durch Filtrieren von der Flüssigkeit getrennt, ausgewaschen und nun wiederholt aus heißer 20prozentiger Natriumacetatlösung umkrystallisiert, wobei das erstemal ein erheblicher Teil, der aus dunklen Zersetzungsprodukten bestand, ungelöst zurückblieb. Die fortschreitende Reinigung läßt sich daran erkennen, daß Proben der beim Erkalten sich abscheidenden Natriumsalze mit verdünnter Salzsäure Nitramine von immer hellerer Farbe, zuerst braun, dann gelb, schließlich hellgelb ergeben. Die ganze letzte Krystallisation wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt und gab 2.5 g analysenreines 2-4-Dinitro-1-nitramino-anthrachinon, das mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Exsikkator getrocknet wurde.

0.1604 g Substanz gaben 0.2775 g CO₂ und 0.0279 g H₂O.

0.1090 g Substanz gaben 15.3 cm³ Stickstoff bei 24° und 730 mm.

Gef. C 47.18, H 1.95, N 15.50; ber. für C₁₄H₆O₈N₄ (358.09) C 46.92, H 1.69, N 15.65.

2-4-Dinitro-1-nitramino-anthrachinon verpufft je nach Art des Erhitzens zwischen 137 und 142°, zersetzt sich aber langsam schon bei längerem Verweilen bei 100°. Bei 50° kann es dagegen ohne Schaden getrocknet werden. Es löst sich ziemlich leicht in konzentrierter Salpetersäure und wird aus der konzentrierten Lösung durch Eisessig in krystallinischer Form gefällt. Wird es im Überschuß mit 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zersetzt, so tritt bisweilen Verpuffung ein. Beim Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure

geht es in der Kälte langsam mit rotstichig brauner Farbe, in der Wärme leicht mit roter Farbe in Lösung. In den tiefer siedenden organischen Mitteln, auch Aceton, löst es sich schwer, in den höher siedenden tritt bei 120 bis 130° von Gasentwicklung begleitete Zersetzung ein.

Durch Alkalilaugen und Ammoniak wird es in der Kälte, durch Natriumacetatlösung in der Wärme¹ in die Salze der Aciform verwandelt, die in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht löslich sind, aber durch letzteres rasch hydrolysiert werden unter Ausflockung des rückgebildeten Nitramins. Besonders das Ammonsalz scheidet sich leicht beim Erkalten und längeren Stehen der heiß bereiteten ammoniakalischen Lösung in büschelartig zusammengelagerten gelben Nadeln aus.

Von Anilin wird das Nitramin bei mäßiger Temperaturerhöhung leicht mit rotbrauner Farbe, offenbar unter Salz- bildung, gelöst. Oberhalb 100° wird die Lösung blaugrün und es bilden sich wahrscheinlich den von Scholl und Krieger² beschriebenen Einwirkungsprodukten von Anilin auf 2-6-Dibrom-4-8-dinitro-1-5-dinitramino-anthrachinon ähnliche Verbindungen.

Durch die üblichen denitrierenden Mittel wird das Nitramin verwandelt in

2-4-Dinitro-1-amino-anthrachinon.³

Man trägt 1 Teil Nitramin im Verlaufe von 10 Minuten in eine Lösung von 1 Teil Phenol in 20 Teilen konzentrierter Schwefelsäure ein, läßt 4 Stunden stehen, gießt die Flüssigkeit in Eiswasser und krystallisiert den hellziegelroten Niederschlag aus siedendem Aceton.

¹ Da umgekehrt freie Essigsäure das Natriumsalz zum Teil zersetzt, bleibt hierbei immer ein Teil des Nitramins unverändert und wird in der heißen wässerigen Lösung zersetzt. Aus diesem Grunde dürfte es vielleicht zweckmäßig sein, zum Umkrystallisieren an Stelle von Natriumacetat Natriumcarbonat zu verwenden.

² B. 37, 4686 (1905). Vgl. auch A. Zinke, M. 34, 1007 (1913).

³ Ist schon in dem D. R. P. 171588 Elberfeld (C. 1906, II, 468) als Verseifungsprodukt des zugehörigen Urethans angeführt.

0.1884 g Substanz gaben 0.3735 g CO_2 und 0.0439 g H_2O .

0.1214 g Substanz gaben 14.8 cm^3 Stickstoff bei 23° und 732 mm.

Gef. C 54.07, H 2.61, N 13.54; ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_3$ (313.08) C 53.66, H 2.25, N 13.42.

Die Verbindung schmilzt bei 270 bis 272° uncorr. und löst sich sehr schwer in den üblichen tiefersiedenden Mitteln, leicht in heißem Pyridin und Nitrobenzol.

Die Reduktion zum

1-2-4-Triamino-anthrachinon¹

erfolgt bei zweistündigem Turbinieren von 2-4-Dinitro-1-amino-anthrachinon mit einer frisch bereiteten Lösung von Ammonsulfid im Überschuß im siedenden Wasserbade. Niederschlag und Flüssigkeit werden dabei blaurot, der in Lösung befindliche Anteil ist aber sehr gering. Der Niederschlag wurde mit Wasser, Alkohol, Äther und schließlich zur Entfernung beigemengten Schwefels mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen und nach dem Trocknen wegen der geringen Menge in rohem Zustande zur Analyse gebracht.

0.1520 g Substanz gaben 22.1 cm^3 N_2 bei 23° und 734 mm.

Gef. N 16.19; ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$ (253.11) N 16.61.

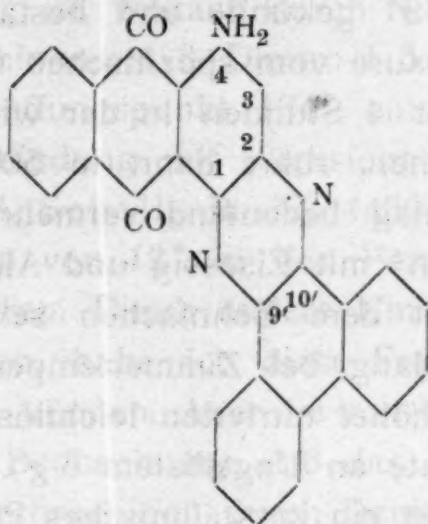
1-2-4-Triamino-anthrachinon ist ein blaurotes Pulver und bei 300° noch nicht geschmolzen. Mit zunehmender Zahl der Amidgruppen im Anthrachinon verschiebt sich demnach die Farbe von rot im 1- und braun im 2-Aminoanthrachinon gegen blau; das unten beschriebene Tetramino-anthrachinon ist rein blau.

1-2-4-Triamino-anthrachinon löst sich in siedendem Eisessig leicht violettrot (1-2-Diaminoanthrachinon rot), in konzentrierter Schwefelsäure bläulich rotbraun, in alkalischer Natriumhydrosulfidlösung zu einer braunroten Küpe, die fast keine Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser zeigt.

¹ Vgl. hierzu die D. R. P. 225232 (C. 1910, II, 932), 238981 und 238982 (C. 1911, II, 1288—1289), 251956 (C. 1912, II, 1592) und 264290 (C. 1913, II, 1350) der Farbenfabr. Elberfeld.

Als *o*-Diamidoverbindung reagiert es leicht mit *ortho*-Diketonen und wird z. B. in Eisessiglösung mit Phenanthrenchinon erwärmt sofort in das entsprechende Azin,

4-Amino-1-2-(9', 10')phenanthrazino-anthrachinon¹



verwandelt, das sich in einem braunen Krystallbrei abscheidet.

II. Nitramine und Derivate aus 1,5-Diamino-anthrachinon.

Scholl² hat in einem als vorläufige Mitteilung bezeichneten Berichte über die Einwirkung hochkonzentrierter Salpetersäure auf 1-5-Diaminoanthrachinon ein Reaktionsprodukt erhalten, das im wesentlichen aus Tetranitro-1-5-dinitramino-anthrachinon bestand, aber nicht weiter gereinigt worden ist. Ich habe diese Versuche wieder aufgenommen und das Rohprodukt durch Aceton in einen leicht löslichen, höher nitrierten, nicht näher untersuchten, und einen schwer löslichen, aus

Dinitro-1, 5-dinitramino-anthrachinon

bestehenden Teil getrennt.

Für die Versuche diente ein von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in dankenswerter Weise zur Verfügung gestelltes 1-5-Diamino-anthrachinon, das von mir aus Nitrobenzol umkrystallisiert, dann oberhalb 300° sublimiert,

¹ Über das Isomere aus 1.2.3-Triamino-anthrachinon siehe Scholl, Eberle, Tritsch, M. 32, 1043 (1911).

² B. 37, 4446 (1905).

wieder aus Nitrobenzol umkrystallisiert und schließlich elementaranalytisch auf seine Reinheit geprüft worden war (gef. N 12·03, ber. 11·77 %).

10 g dieses 1-5-Diaminoanthrachinons wurden im Verlaufe einer halben Stunde in 125 g entfärbte, in einer Kältemischung auf -12° gekühlte und beständig in Bewegung gehaltene Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1·50 eingetragen. Man läßt 4 Stunden in der wiederholt erneuerten Kältemischung stehen, rührt dann in 500 cm³ Eisessig ein, was den Niederschlag bedeutend vermehrt, wäscht letzteren nach dem Filtrieren¹ mit Eisessig und Alkohol und schüttelt ihn schließlich mit dem Zehnfachen seines Gewichtes an Aceton 1 Stunde lang bei Zimmertemperatur, wodurch die kleine Menge des höher nitrierten leichtlöslichen Anteiles entfernt wird (Ausbeute an Ungelöstem 6 g).

Das Produkt ist ein krystallinisches Pulver von grünlich-gelber Farbe. Rasch erhitzt verpufft es zwischen 121 und 122°, langsam erhitzt zersetzt es sich allmählich von 116° an, ohne zu verpuffen. Für die Analyse wurde bei 50° getrocknet.

0·1606 g Substanz gaben 0·2392 g CO₂ und 0·0252 g H₂O.

0·2222 g Substanz gaben 39·6 cm³ Stickstoff bei 18° und 734 mm.

Gef. C 40·62, H 1·76, N 20·19; ber. für C₁₄H₆O₁₀N₆ (418·11) C 40·18, H 1·45, N 20·10.

Dinitro-1-5-dinitramino-anthrachinon ist in organischen Mitteln in der Kälte sehr schwer oder gar nicht löslich, beim Erhitzen damit auf höhere Temperatur tritt von Gasentwicklung begleitete Zersetzung ein. Tropfenweise mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, verpufft es leicht, in die Säure eingetragen, geht es bei gewöhnlicher Temperatur langsam, zunächst mit gelbbrauner Farbe in Lösung. Gegen Alkalien, Ammoniak, Natriumcarbonat und Natriumacetat verhält es sich ähnlich dem oben beschriebenen 2-4-Dinitro-1-nitramino-anthrachinon, desgleichen gegenüber Anilin.

¹ Aus dem Filtrat krystallisierten nach einigen Tagen braunrote kleine Blätter vom Verpuffungspunkt 143°, die nicht weiter untersucht worden sind.

Angenommen die Kernnitrogruppen verteilen sich auf die zwei endständigen Kerne, so sind drei Isomere möglich, ein 2-6-, ein 4-8- und ein 2-8-Dinitro-1-5-dinitramino-anthrachinon. Falls die wohl der Nachprüfung bedürftige Patentangabe¹ richtig und auch für die von mir benutzten Temperaturbedingungen gültig ist, wonach durch Nitrierung des 1-5-Dinitramino-anthrachinons 4-8-Dinitro-1-5-dinitramino-anthrachinon vom Verpuffungspunkt 134° entsteht, wäre die von mir erhaltene Verbindung mit Rücksicht auf ihren Bildungsmechanismus (vgl. Scholl, B. 37, 4430 [1905]) mit dieser trotz der Differenz von 12° in den Verpuffungspunkten für identisch zu erklären. Durch äußere Umstände veranlaßt, die Arbeit abubrechen, habe ich diese Frage nicht mehr endgültig entscheiden können. Aber die von mir gemachte gleich zu beschreibende Beobachtung, daß das aus meinem Dinitro-1-5-dinitramino-anthrachinon durch Denitrierung und Reduktion erhältliche Tetraminoanthrachinon leicht mit Phenanthrenchinon reagiert, also zueinander in *ortho*-Stellung befindliche Amidogruppen enthält, führt zu dem Schlusse, daß diese Identität nicht besteht oder in einem der beiden Fälle eine Mischung vorliegt oder die Patentangabe ungenau ist.

Dinitro-1-5-diaminoanthrachinon.²

Entsteht aus dem Nitramin, wenn man 1 Teil davon, mit wenig Eisessig angerührt (zur Vermeidung von Explosionen), allmählich bei Zimmertemperatur in eine Lösung von 1 Teil Phenol in 45 Teilen konzentrierter Schwefelsäure einträgt,

¹ Höchst, D. R. P. 156803, Friedlaender, 8, 286). Nach dem D. R. P. 259432 der Chem. Fabrik Griesheim-Elektron (Friedlaender, XI, 560 [1912—1914]) soll bei Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auch auf 1-5-Dinitramino-anthrachinon durch Umlagerung ein Gemisch, und zwar von 2-6-Dinitro- und 4-8-Dinitro-1-5-diamino-anthrachinon entstehen.

² Ein 2-6-Dinitro-1-5-diamino-anthrachinon kann erhalten werden nach D. R. P. 167410 von Bayer u. Co. (Friedlaender, VIII, 297 [1905—1907]) durch Verseifung des zugehörigen Urethans, ein 4-8-Dinitro-1-5-Diamino-anthrachinon nach D. R. P. 127780 (C. 1902, I, 337) durch Verseifung des zugehörigen Diacetylkörpers oder nach D. R. P. 158076 der Höchster Farbwerke (C. 1905, I, 635) aus der zugehörigen Dioxaminsäure siehe auch Noelting und Wortmann, B. 39, 644 [1906]).

die dunkelrote Lösung nach 5 Tagen in Eiswasser einrührt und den dunkelroten Niederschlag mit Wasser und Alkohol auswäscht.

0.1722 g Substanz gaben 0.3225 g CO_2 und 0.0327 g H_2O .

0.1328 g Substanz gaben 20.1 cm^3 Stickstoff bei 17° und 732 mm.

Gef. C 51.08, H 2.12, N 17.16; ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_4$ (328.10) C 51.20, H 2.46, N 17.08.

Die Verbindung ist in allen organischen Mitteln schwer löslich, auch siedendem Nitrobenzol, das sie sehr langsam und ungenügend wieder ausscheidet. Sie löst sich ähnlich dem von Scholl¹ beschriebenen 1-3-Dinitro-2-aminoanthrachinon in siedender verdünnter Natronlauge und wird daraus durch Säuren in roten Flocken wieder gefällt.

1-5-?-?-Tetraminoanthrachinon.²

Durch zweistündiges Turbinieren des Dinitro-1-5-diaminoanthrachinons mit frisch bereiteter Ammonsulfidlösung im siedenden Wasserbad, Trocknen des ausgewaschenen Niederschlages bei 120°, Auskochen mit Schwefelkohlenstoff und Waschen mit Alkohol.

0.2300 g Substanz gaben 42.9 cm^3 Stickstoff bei 25° und 734 mm.

Gef. N 20.63, ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$ (268.13) N 20.90.

Das Produkt stellt ein blaues Pulver dar, schwerlöslich in den üblichen organischen Mitteln, auch siedendem Eisessig. Seine Hydrosulfidküpe ist braunrot. Wird die Eisessiglösung mit Phenanthrenchinon erhitzt, so schlägt die violettrote Farbe sofort in ein grünstichiges Braun um und alsbald scheidet sich ein dunkelbraunes Azin (?) aus.

¹ B. 37, 4438 (1905).

² Ein 1.4.5.8-Tetramino-anthrachinon ist angeführt in den D. R. P. 127780 (C. 1902, I, 338), 143804 (C. 1903, II, 475) und 220627 (C. 1910, I, 1472) der Farbenfabr. Elberfeld sowie von Noelting und Wortmann, B. 39, 644 (1906); vgl. auch D. R. P. 126804 (C. 1902, I, 86) der Höchster Farbwerke. Ein 1.2.5.6-Tetramino-anthrachinon in dem D. R. P. 259432 (C. 1913, I, 1742) der Chem. Fabr. Griesheim-Elektron.

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XXIX. Mitteilung

Die binären Systeme von *m*-Aminophenol mit Aminen

Von

Robert Kremann und Heinz Hohl

Aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium am Chemischen Institut
der Universität Graz

(Mit 7 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Dezember 1920)

Die Aminophenole können entsprechend ihrem heteropolaren Charakter einmal als Amine, andererseits als Phenole wirken. So werden sie einerseits die Neigung haben, mit Phenolen zu Verbindungen zusammenzutreten, wobei die sterischen Einflüsse bei der Substitution verschiedener Gruppen in die Phenole in schärferem Maße hervortreten werden, als es der Fall ist, in den korrespondierenden Systemen von Anilin mit Phenol und seinen Derivaten.

Denn durch Einführung der OH-Gruppe in das Anilin wird die totale Affinität Phenolen gegenüber vermindert, womit der Einfluß der sterischen Valenzbehinderung stärker ins Gewicht fällt, wie aus den Versuchen über die Verbindungsfähigkeit von *m*-Amidophenol Phenolen und deren Derivaten gegenüber hervorgeht, über die der Eine von uns mit E. Lupfer in der vorigen Mitteilung berichtet hat.

Wir haben es uns nun andererseits zur Aufgabe gestellt, die Verbindungsfähigkeit von *m*-(beziehungsweise *p*-)Amidophenol Aminen gegenüber durch Aufnahme der entsprechenden Zustandsdiagramme zu untersuchen, da man mutatis mutandis mit dem gleichen Einfluß des stärkeren Hervortretens der sterischen Valenzbehinderungen rechnen kann bei den Systemen der Aminophenole mit Aminen; denn durch Einführung einer Aminogruppe in das Phenol wird der polare Charakter des Phenols nach der elektropositiven Seite verschoben, der Unterschied der totalen Affinität Aminen gegenüber vermindert, womit Gelegenheit für das stärkere Hervortreten der sterischen valenzbehindernden Einflüsse auch hier gegeben erscheint.

Wie Fig. 1 es zeigt, gibt das *m*-Amidophenol, ebenso wie das Phenol, mit *p*-Toluidin eine äquimolekulare Verbindung trotz der Verminderung des Unterschiedes der Polarität beim Übergang des Systems Phenol—*p*-Toluidin (durch Einführung der Amidogruppe in *m*-Stellung in das Phenol) zum System *m*-Amidophenol—*p*-Toluidin. Wenn wir annehmen, daß die Methylgruppe einen positivierenden Charakter aufweist, würde im System *m*-Amidophenol—Anilin eine weitere Verminderung des polaren Unterschiedes der beiden Komponenten erfolgen. Es wäre also die Frage, ob derselbe damit bereits unter den Schwellenwert gesunken ist, der zur Bildung einer Verbindung beider Stoffe in solchem Konzentrationsbetrage nötig ist, daß sie sich in festem Zustand ausscheidet. Herr Dr. O. Zawodsky hat daher das Zustandsdiagramm des Systems *m*-Amidophenol—Anilin aufgenommen. Aus den in Fig. 2 dargestellten Versuchsergebnissen sieht man, daß beide Stoffe nur mehr ein einfaches Eutektikum, und zwar bei -16° und 85 Gewichtsprozent Anilin, liefern, es also zur Abscheidung einer Verbindung im festen Zustande nicht mehr kommt. Wir können also schließen, daß in der Tat die Methylgruppe einen positivierenden Einfluß ausübt, der *m*-Amidophenol gegenüber in solchem Maße in Erscheinung tritt, daß es mit *p*-Toluidin noch, beim Anilin dagegen nicht mehr zur Bildung einer Verbindung im festen Zustande kommt.

Daß die Methylgruppe geringe Restaffinitäten zu besitzen scheint, geht auch daraus hervor, daß sie die optische Depression

des Benzols verringert, welche bei Häufung der Methylgruppen sogar in optische Exaltation umschlägt.

Wie die Fig. 3 und 4 es zeigen, gibt von den beiden Naphtylaminen das β -Naphtylamin, nicht aber das α -Naphtylamin mit *m*-Amidophenol eine Verbindung, während Phenol mit beiden Aminen eine äquimolekulare Verbindung gibt. Dies ist nun sehr auffällig. Denn nach den bisherigen Erfahrungen verhalten sich die beiden Amine elektronegativen Komponenten gegenüber bei geschwächter Totalaffinität der Komponenten so, daß gerade das α -Naphtylamin und nicht das β -Naphtylamin die stärkere Neigung zur Bildung von Verbindungen zeigt. Hier aber, *m*-Amidophenol gegenüber, scheint das der umgekehrte Fall zu sein.

Sehr interessant erscheint das Verhalten des *m*-Amidophenols den drei isomeren Phenylendiaminen gegenüber. Während Phenol mit allen drei isomeren Phenylendiaminen mindestens eine Verbindung liefert, gibt das *m*-Amidophenol, weder mit *o*- noch mit *m*-Phenylendiamin Verbindungen, wie die Fig. 5 und 6 es zeigen, sondern nur mit dem *p*-Phenylendiamin, bei welchem die beiden Träger der Verbindungsfähigkeit die beiden Aminogruppen räumlich am weitesten voneinander entfernt sind.

Je nach den Konzentrationsverhältnissen in der Schmelze betätigt sich eine oder beide NH_2 -Gruppen *m*-Amidophenol gegenüber, indem, wie Fig. 7 es zeigt, im System *p*-Phenylendiamin—*m*-Amidophenol die beiden Verbindungen

1 *m*-Amidophenol : 1 *p*-Phenylendiamin

und

2 *m*-Amidophenol : 1 *p*-Phenylendiamin

vorliegen.

Man sieht hier wieder deutlich die Verminderung der Totalaffinität bei der Einführung der Aminogruppen in das Phenol, den drei Phenylendiaminen gegenüber. Im besonderen im letztbesprochenen System sieht man dies deutlich, indem Phenol und *p*-Diamin nur eine Verbindung des Normaltypus 2 Phenol : 1 Diamin bilden. Infolge Verminderung der totalen Affinität bei Einführung einer Amidogruppe kommt es dazu,

daß in den aminophenolärmeren Schmelzen sich nur eine Aminogruppe unter Bildung der äquimolekularen Verbindung betätigen kann.

Die analogen Versuche mit *p*-Amidophenol haben wir nicht weiter verfolgt, da ebenso wie bei den Systemen mit Phenolen, einmal die Zersetzungserscheinungen des *p*-Amidophenols beim Schmelzen die Aufnahme vollständiger Zustandsdiagramme unmöglich machte, zum zweiten in dem realisierbaren Teil des Zustandsdiagrammes des Systems *p*-Toluidin—*p*-Amidophenol kein Anhalt für die Existenz einer Verbindung zu finden war.

Experimenteller Teil.

I. Die Systeme von *m*-Amidophenol mit *p*-Toluidin, Anilin und den beiden Naphtylaminen.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen I bis IV wiedergegeben und in den Fig. 1 bis 4 graphisch dargestellt.

Wie man sieht, liegt im System *m*-Amidophenol—*p*-Toluidin außer den Schmelzlinien der reinen Komponenten ein gesonderter, einer Verbindung derselben entsprechender Ast des Schmelzdiagrammes vor. Derselbe steigt vom Eutektikum mit *p*-Toluidin bei 37° und 13 Gewichtsprozent *m*-Amidophenol mit steigendem Amidophenolgehalt zuerst steiler und dann immer flacher an, um in einem Umwandlungspunkt bei 50° und 35 Gewichtsprozent *m*-Amidophenol zu enden, von dem an die Schmelzlinie des *m*-Amidophenols ansteigt.

Jedenfalls handelt es sich hier um eine äquimolekulare Verbindung beider Komponenten, die im Schmelzfluß weitgehend dissoziiert.

Die Zusammensetzung einer Verbindung von 2 Mol *p*-Toluidin und 1 Mol *m*-Amidophenol liegt bereits am absteigenden Ast der Schmelzlinie, längs der sich die Verbindung primär abscheidet. Im System Anilin—*m*-Aminophenol liegen nur die stetig verlaufenden Löslichkeitslinien der beiden Komponenten vor, die sich im eutektischen Punkt bei 85% Anilin und —16° schneiden.

Von den beiden Naphtylaminen gibt das α -Naphtylamin mit *m*-Amidophenol ein einfaches Eutektikum (siehe Fig. 2) bei 36° und 84 Gewichtsprozent α -Naphtylamin. Im Zustandsdiagramm des Systems *m*-Amidophenol— β -Naphtylamin liegt außer den Schmelzlinien der beiden Komponenten, von denen die des *m*-Amidophenols sich ein Stück in das instabile Gebiet fortsetzen läßt, ein ziemlich horizontaler Ast vor, der der primären Abscheidung einer Verbindung beider Komponenten entspricht.

Dieser zeigt bei 91° und etwa 57 Gewichtsprozent β -Naphtylamin ein flaches, schwach ausgeprägtes Maximum, das der äquimolekularen Verbindung beider Komponenten mit 56·7 Gewichtsprozent β -Naphtylamin entspricht.

Das Eutektikum dieser im Schmelzfluß äußerst stark dissoziierten Verbindung mit *m*-Amidophenol liegt bei 90·5° und 51 Gewichtsprozent β -Naphtylamin, ihr Eutektikum mit β -Naphtylamin bei 90° und 71 Gewichtsprozent β -Naphtylamin.

Tabelle I.

System *m*-Amidophenol—*p*-Toluidin.

a) Menge: *p*-Toluidin 3·000 g. Zusatz von *m*-Amidophenol.

Zusatz von <i>m</i> -Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>p</i> -Toluidin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	44·0°
0·082	3·082	97·3	43·0
0·149	3·149	95·3	40·9
0·312	3·312	90·6	39·0 ¹
0·420	3·420	87·7	38·0
0·528	3·528	85·0	40·0
0·664	3·664	81·9	44·0
0·770	3·770	77·6	46·8 ¹
0·958	3·958	75·8	47·4 ¹
1·146	4·146	72·4	49·0
1·402	4·402	68·2	49·5
1·588	4·588	65·4	50·0
1·788	4·788	62·7	60·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 37·0°

b). Menge: *m*-Amidophenol 3·000 g. Zusatz von *p*-Toluidin-

Zusatz von <i>p</i> -Toluidin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>p</i> -Toluidin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	118·0°
0·091	3·091	2·9	116·5
0·175	3·175	5·5	115·0
0·295	3·295	8·9	113·5
0·422	3·422	12·3	111·7
0·601	3·601	16·7	109·0
0·783	3·783	20·7	106·5 ¹
1·054	4·054	26·0	103·5
1·313	4·313	30·4	100·5
1·478	4·478	33·0	98·5
1·764	4·764	37·0	96·0
2·015	5·015	40·2	92·0
2·197	5·197	42·3	91·0
2·564	5·564	46·1	86·5
3·035	6·035	50·3	81·0
3·582	6·582	54·4	76·5
4·211	7·211	58·4	68·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 37° des, in diesem Konzentrationsgebiet instabilen, Eutektikums der beiden Komponenten.

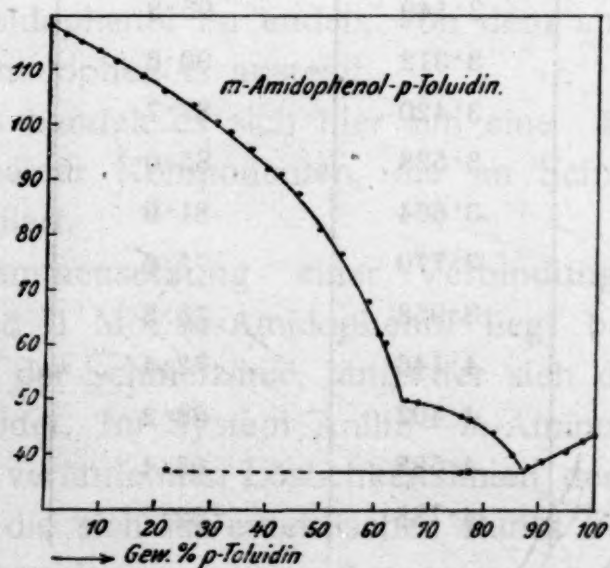


Fig. 1.

Tabelle II.

System *m*-Amidophenol—Anilin.a) Menge: *m*-Amidophenol 1.799 g. Zusatz von Anilin.

Zusatz von Anilin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Anilin	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	1.799	0.0	118.5°
0.052	1.851	2.8	116.5
0.237	2.036	11.6	111.0
0.340	2.139	15.9	108.6
0.494	2.293	21.5	103.0
0.669	2.468	27.1	98.2
0.875	2.674	32.8	91.7
1.134	2.933	38.6	85.0
1.546	3.345	46.3	75.0
2.062	3.861	53.4	63.5
3.093	4.892	63.1	50.0
4.124	5.923	69.6	39.0

b) Menge: Anilin 3.000 g. Zusatz von *m*-Amidophenol.

Zusatz von <i>m</i> -Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Anilin	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	3.000	100.0	— 6.0°
0.048	3.048	98.4	— 8.5
0.117	3.117	96.1	— 9.0
0.208	3.208	93.5	— 11.0
0.289	3.289	91.2	— 12.5
0.424	3.424	87.7	— 14.8
0.552	3.552	84.5	— 11.5
0.766	3.766	79.6	+ 9.0
0.896	3.896	76.9	+ 23.0
0.999	3.999	75.0	+ 26.5

Tabelle III.

System *m*-Amidophenol – α -Naphthylamin.a) Menge: α -Naphthylamin 4·000 g. Zusatz von *m*-Amidophenol.

Zusatz von <i>m</i> -Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente α -Naphthylamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·000	100·0	48·0°
0·118	4·118	97·1	45·0
0·385	4·385	91·2	41·5
0·630	4·630	86·4	38·0 ¹
0·823	4·823	82·9	36·7
1·150	5·150	77·7	35·3 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 36·0°b) Menge: *m*-Amidophenol 4·000 g. Zusatz von α -Naphthylamin.

Zusatz von α -Naphthylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente α -Naphthylamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·000	0·0	118·0°
0·280	4·280	6·5	115·3
0·661	4·661	14·2	112·8
0·744	4·744	15·7	112·1
0·993	4·993	19·9	110·0
1·172	5·172	22·7	109·0
1·496	5·496	27·2	106·5
1·770	5·770	30·7	105·0
2·122	6·122	34·7	103·0
2·640	6·640	39·8	100·5
3·059	7·059	43·3	98·5
3·569	7·569	47·1	95·8
3·967	7·967	49·8	93·5
4·586	8·586	53·4	90·5
5·325	9·325	57·1	87·0
6·498	10·498	61·9	82·0
8·107	12·107	67·0	75·0
10·368	14·368	72·2	65·0
13·900	17·900	77·6	53·0 ¹
16·500	20·500	80·5	45·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 36·0°

Tabelle IV.

System *m*-Amidophenol— β -Naphthylamin.a) Menge: β -Naphthylamin 5·000 g. Zusatz von *m*-Amidophenol.

Zusatz von <i>m</i> -Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent β -Naphthylamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·000	100·0	108·8°
0·121	1·121	97·6	106·9
0·312	5·312	94·1	104·5
0·506	5·506	90·8	102·0
0·731	5·731	87·3	100·0
0·952	5·952	84·0	98·0
1·211	6·211	80·5	96·0
1·487	6·487	77·1	94·0
1·756	6·756	74·0	92·0 ¹
2·069	7·069	70·7	90·5
2·309	7·309	68·4	90·0
2·569	7·569	66·2	90·5
2·868	7·868	63·6	90·8
3·194	8·194	61·0	91·0
3·578	8·578	58·3	91·0
4·052	9·052	55·2	91·0
4·400	9·400	53·2	91·0
4·915	9·915	50·4	92·0
5·478	10·478	47·7	93·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 89·5°

Zu Tabelle IV.

b) Menge: *m*-Amidophenol 5·000 g. Zusatz von β -Naphthylamin.

Zusatz von β -Naphthylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent β -Naphthylamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·000	0·0	118·0°
0·203	5·203	3·9	117·1
0·427	5·427	8·6	115·2
0·760	5·760	13·2	113·1
1·006	6·006	16·7	111·8
1·293	6·293	20·5	110·0
1·611	8·611	24·4	108·7
1·903	6·903	27·6	106·8
2·200	7·200	30·5	104·8
2·580	7·580	34·0	103·3
2·839	7·839	36·2	101·5
3·328	8·328	39·9	98·5
3·956	8·956	44·2	95·5
4·386	9·386	46·7	93·8
5·197	10·197	51·0	90·0

c) Menge: *m*-Amidophenol 3·000 g. Zusatz von β -Naphthylamin.

Zusatz von β -Naphthylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent β -Naphthylamin	Temperatur der primären Krystallisation
2·000	5·000	40·0	98·5° ¹
2·207	5·207	42·4	97·0
2·357	5·357	44·0	96·0
2·485	5·485	45·3	94·5
2·682	5·682	47·2	93·0
3·688	6·688	55·1	87·0° ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 91·0°² Instabile Krystallisation vom *m*-Amidophenol.

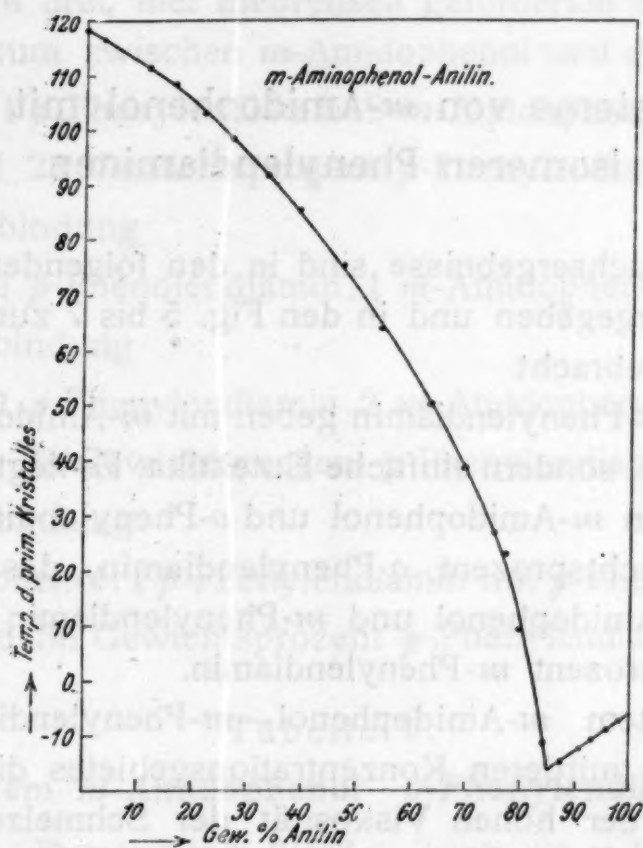


Fig. 2.

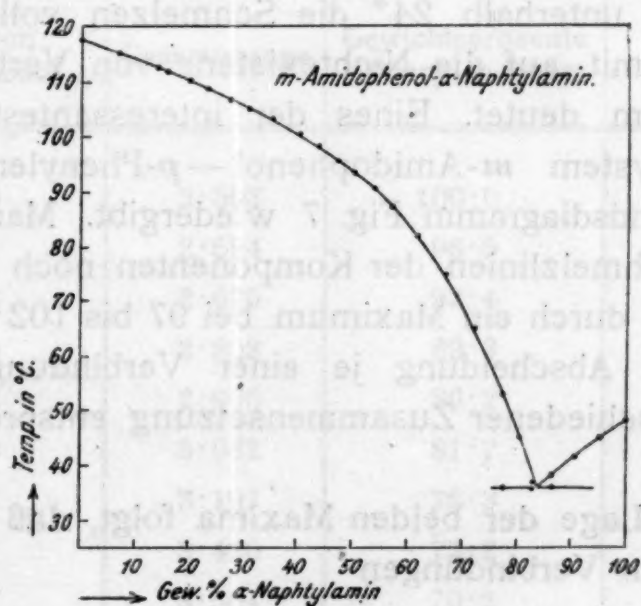


Fig. 3.

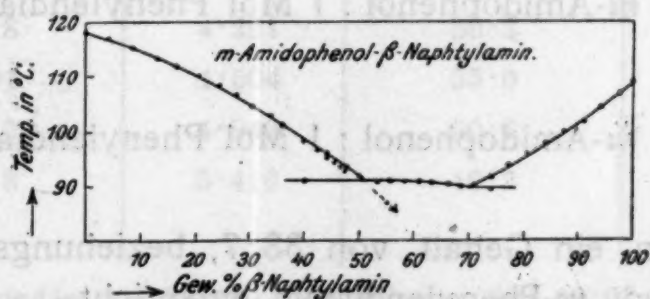


Fig. 4.

II. Die Systeme von *m*-Amidophenol mit den drei isomeren Phenylendiaminen.

Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen V bis VII wiedergegeben und in den Fig. 5 bis 7 zur graphischen Darstellung gebracht.

o- und *m*-Phenylendiamin geben mit *m*-Amidophenol keine Verbindungen, sondern einfache Eutektika. Es liegt das Eutektikum zwischen *m*-Amidophenol und *o*-Phenylendiamin bei 63° und 55 Gewichtsprozent *o*-Phenylendiamin, das Eutektikum zwischen *p*-Amidophenol und *m*-Phenylendiamin bei 24° und 63 Gewichtsprozent *m*-Phenylendiamin.

Im System *m*-Amidophenol—*m*-Phenylendiamin erfolgt innerhalb des mittleren Konzentrationsgebietes die Krystallisation infolge der hohen Viskosität der Schmelzen ungemein langsam und schwierig. Immerhin konnte festgestellt werden, daß bei und unterhalb 24° die Schmelzen vollkommen erstarrten, was mit auf die Nichtexistenz von Verbindungen in diesem System deutet. Eines der interessantesten Systeme stellt das System *m*-Amidophenol—*p*-Phenylendiamin dar, dessen Zustandsdiagramm Fig. 7 wiedergibt. Man sieht, daß außer den Schmelzlinien der Komponenten noch zwei gesonderte, jeweils durch ein Maximum bei 97 bis 102·5° gehende, der primären Abscheidung je einer Verbindung der Komponenten verschiedener Zusammensetzung entsprechende Äste vorliegen.

Aus der Lage der beiden Maxima folgt, daß es sich hier um die beiden Verbindungen

2 Mol *m*-Amidophenol : 1 Mol Phenylendiamin

und

1 Mol *m*-Amidophenol : 1 Mol Phenylendiamin

handelt, denen ein Gehalt von 33·7, beziehungsweise 48·8 Gewichtsprozent *m*-Phenylendiamin entspricht.

Von den drei, hier theoretisch geforderten Eutektika liegt das Eutektikum zwischen *m*-Amidophenol und der Verbindung

1 *p*-Phenylendiamin. 2 *m*-Amidophenol

bei 94° und 23 Gewichtsprozent *p*-Phenylendiamin,

das der Verbindung

1 *p*-Phenolendiamin. 1 *m*-Amidophenol

mit der Verbindung

1 *p*-Phenylendiamin. 2 *m*-Amidophenol

bei 95° und 38 Gewichtsprozent *p*-Phenylendiamin,

das der Verbindung

1 *m*-Amidophenol. 1 *p*-Phenylendiamin mit *p*-Phenylendiamin

bei 101° und 56 Gewichtsprozent *p*-Phenylendiamin.

Tabelle V.

System *m*-Amidophenol—*o*-Phenylendiamin.

a) Menge: *o*-Phenylendiamin 2·503 g. Zusatz von *m*-Amidophenol.

Zusatz von <i>m</i> -Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>o</i> -Phenylendiamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·503	100·0	100·5°
0·091	2·594	96·5	99·0
0·176	2·679	93·4	97·0
0·300	2·803	89·3	94·5
0·402	2·905	86·2	92·0
0·559	3·062	81·7	89·0
0·694	3·197	78·3	86·0
0·917	3·420	73·2	82·0
1·061	3·564	70·2	78·5
1·368	3·871	64·6	73·0 ¹
1·718	4·221	59·3	68·0
2·001	4·504	55·6	63·0
2·440	4·943	50·6	67·5
2·913	5·416	46·2	73·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 63·0°

Zu Tabelle V.

b) Menge: *m*-Amidophenol 2·200 g. Zusatz von *o*-Phenylendiamin.

Zusatz von <i>o</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>o</i> -Phenylendiamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·200	0·0	118·0°
0·151	2·351	6·4	113·5
0·320	2·520	12·7	109·0
0·551	2·751	20·0	101·5
0·719	2·919	24·6	98·0
0·844	3·044	27·7	94·0
1·039	3·239	32·4	90·0 ¹
1·233	3·433	35·9	87·0 ²
1·432	3·632	39·4	83·0
1·754	3·954	44·4	75·5

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 62·5°
2 „ „ „ „ 63·0

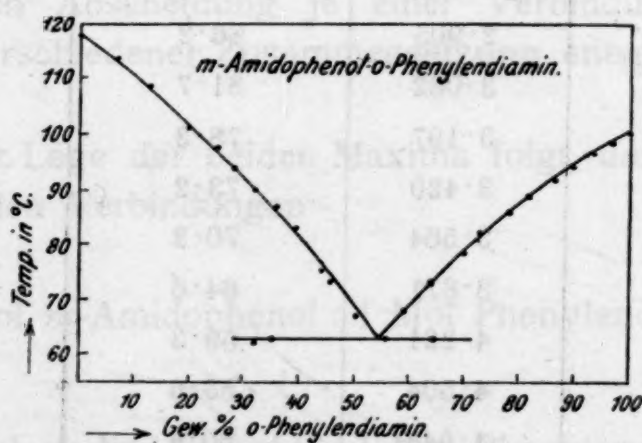


Fig. 5.

Tabelle VI.

System *m*-Amidophenol—*m*-Phenylendiamin.a) Menge: *m*-Amidophenol 3·00 g. Zusatz von *m*-Amidophenol.

Zusatz von Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Phenylendiamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	62·0°
0·137	3·137	95·6	58·5
0·395	3·395	88·4	52·0
0·678	3·678	81·6	46·0
1·215	4·215	71·2	34·0 ¹
1·450	4·450	67·4	— ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 23·0°² „ „ „ „ 24·0°; bei weiterem Zusatz erfolgt die Krystallisation ungemein schwierig.b) Menge: *m*-Amidophenol 3·00 g. Zusatz von *m*-Phenylendiamin.

Zusatz von <i>m</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>m</i> -Phenylendiamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	118·0
0·133	3·133	4·2	115·0
0·258	3·258	7·9	112·2
0·482	3·482	13·8	105·5
0·662	3·662	18·1	101·8

c) Menge: *m*-Amidophenol 3·00 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Zusatz von Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Phenylendiamin	Temperatur der primären Krystallisation
1·000	4·000	25·0	93·0°
1·136	4·136	27·5	87·8
1·422	4·422	32·2	82·5
1·711	4·711	36·3	74·0
2·138	5·138	41·6	65·0 ¹
2·766	5·766	48·0	53·0
3·444	6·444	53·5	— ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 23·0°² Die weitere Krystallisation erfolgt ungemein schwierig.

Tabelle VII.

System *m*-Amidophenol—*p*-Phenylendiamin.a) Menge: *m*-Amidophenol 3·000 g. Zusatz von *p*-Phenylendiamin.

Zusatz von <i>p</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>p</i> -Phenylendiamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	118·0°
0·076	3·076	2·5	116·8
0·137	3·137	4·4	115·2
0·239	3·239	7·4	113·2
0·312	3·312	9·4	110·5
0·406	3·406	11·9	107·5
0·555	3·555	15·6	104·5
0·698	3·698	18·9	99·0
0·885	3·885	22·4	94·5
1·037	4·037	25·7	95·0
1·210	4·210	28·7	96·3
1·345	4·345	30·9	97·0
1·552	4·552	34·1	97·0
1·741	4·741	36·7	96·5
1·999	4·999	40·0	97·0
2·184	5·184	42·1	99·0
2·432	5·432	44·8	101·0 ¹
2·761	5·761	47·9	102·3
3·217	6·217	51·7	102·5
3·521	6·521	54·0	102·0
3·959	6·959	56·9	102·0
4·611	7·611	60·6	106·0
5·481	8·481	64·6	110·0 ²
6·464	9·464	68·3	114·0
7·487	10·487	71·4	118·0

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 94·0°
2 „ „ „ „ 102·0°

Zu Tabelle VII.

b) Menge: *p*-Phenylendiamin 1.993 g. Zusatz von *m*-Amidophenol.

Zusatz von <i>m</i> -Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>p</i> -Phenylendiamin	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	1.993	100.0	138.5°
0.071	2.064	96.6	136.0
0.194	2.187	91.1	133.0
0.492	2.485	80.2	125.5
0.971	2.964	67.3	113.0

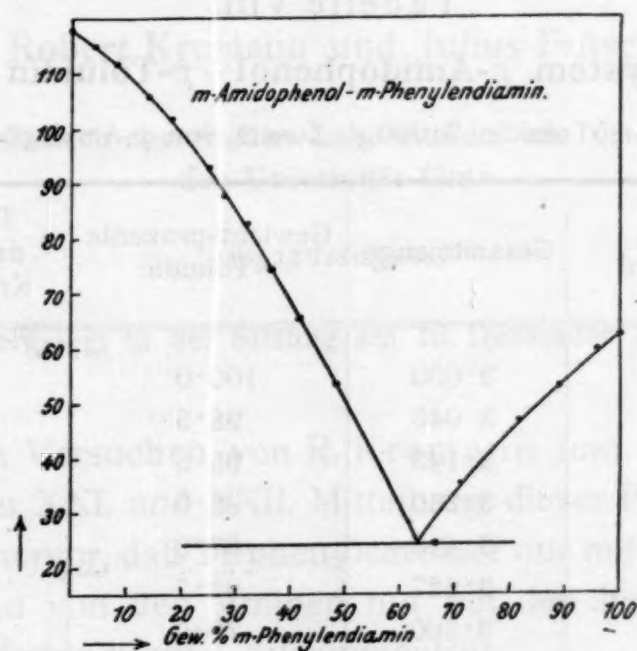


Fig. 6.

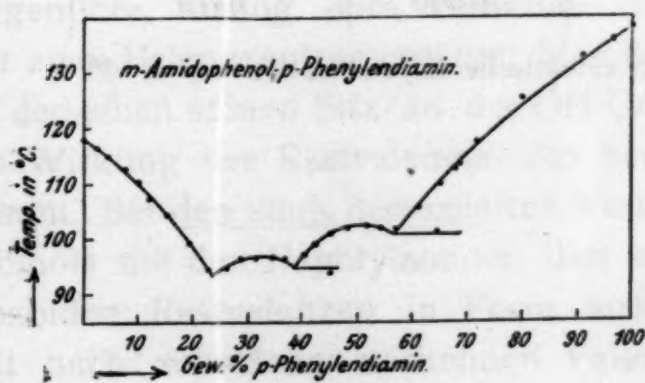


Fig. 7.

III. Das System *p*-Amidophenol—*p*-Toluidin.

Aus den in der Tabelle VIII wiedergegebenen Versuchsergebnissen sieht man bei graphischer Darstellung, daß *p*-Toluidin mit *p*-Amidophenol ein Eutektikum bei 41° und 95 Gewichtsprozent *p*-Toluidin liefern.

Vom Eutektikum steigt die Schmelzlinie des *p*-Amidophenols steil an. Andeutungen für die Existenz einer Verbindung konnte im untersuchten Konzentrationsbereich nicht gefunden werden.

Über 150° ließ sich die Schmelzlinie des *p*-Amidophenol infolge der Zersetzung dieses Körpers bei höherer Temperatur nicht verfolgen.

Tabelle VIII.

System *p*-Amidophenol—*p*-Toluidin

Menge: *p*-Toluidin 3·000 g. Zusatz von *p*-Amidophenol.

Zusatz von <i>p</i> -Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>p</i> -Toluidin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	43·5°
0·045	3·045	98·5	42·5
0·143	3·143	95·5	41·0
0·260	3·260	92·0	54·0
0·418	3·418	87·8	66·0 ¹
0·627	3·627	82·7	85·0
0·800	3·800	79·0	95·0
1·027	4·027	74·5	110·0 ¹
1·360	4·360	68·8	120·0
1·950	4·950	60·6	143·0
2·500	5·500	54·5	149·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 41·0°

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XXX. Mitteilung

Die binären Systeme von Diphenylmethan mit Phenolen und Aminen

Von

Robert Kremann und Julius Fritsch

Aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium am Chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 12 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Dezember 1920)

Aus den Versuchen von R. Kremann und O. Wlk, über welche in der XXI. und XXII. Mitteilung dieser Folge berichtet wurde, geht hervor, daß Triphenylcarbinol nur mit mehrwertigen Phenolen und von den Aminen nur mit den beiden Naphtylaminen zu Verbindungen zusammentritt.

Aus der Zusammensetzung der erstgenannten Verbindungen geht hervor, daß Triphenylcarbinol sich den zweiwertigen Phenolen gegenüber, analog dem Verhalten des Trimethylcarbinols, mit zwei Valenzzentren betätigt. Man darf annehmen, daß das eine derselben seinen Sitz an der OH-Gruppe hat, das zweite durch Wirkung der Restvalenzen der benzoiden Reste zustande kommt. Bei den stark dissoziierten Verbindungen des Triphenylcarbinols mit den Naphtylaminen darf man vermuten, daß die benzoiden Restvalenzen in Form mehrerer, jedoch der Intensität nach schwächer wirkenden Valenzzentren zur Geltung kommen.

Aus diesen Gründen schien es von Interesse, durch Aufnahme von Zustandsdiagrammen von Triphenylmethan und im weiteren von Diphenylmethan mit Phenolen einerseits, Aminen andererseits die Verbindungsfähigkeit der Komponenten dieser Systeme zu untersuchen, um zu sehen, welche Veränderungen dieselbe bei schrittweiser Entfernung der OH-Gruppe und im weiteren einer Phenylgruppe im Triphenylcarbinol erfährt.

Über die Ergebnisse der Versuche mit Diphenylmethan soll nun in vorliegender Abhandlung berichtet werden.

Wie aus dem von Paterno und Ampola¹ aufgenommenen Zustandsdiagramm hervorgeht, bilden Diphenylmethan und Phenol keine Verbindung, sondern ein einfaches Eutektikum. Ebenso gibt aber auch, wie aus den, in den folgenden Fig. 1 bis 12 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen zu sehen ist, Diphenylmethan weder mit den beiden Naphtylaminen und *p*-Phenylendiamin noch mit den beiden Naphtolen, den drei Dioxybenzolen, Pyrogallol, *m*- und *p*-Nitrophenol, noch selbst mit Pikrinsäure Verbindungen im festen Zustande.

Die benzoiden Restvalenzen des Diphenylmethans sind also nicht so kräftig, daß es mit den obgenannten Stoffen zur Bildung von Verbindungen in solchen Konzentrationsbeträgen kommt, daß diese im festen Zustand zur Abscheidung kommen.

Bemerkenswert erscheint, daß Diphenylmethan mit Resorcin und Pyrogallol ausgedehnte Mischungslücken im flüssigen Zustande gibt.

Experimenteller Teil.

I. Die Systeme von Diphenylmethan mit Aminen.

Zur Untersuchung kamen die Systeme von Diphenylmethan mit α - und β -Naphtylamin und *p*-Phenylendiamin. Die in bekannter Weise gewonnenen Versuchsergebnisse sind in den Tabellen I bis III wiedergegeben. Wie man aus der graphischen Darstellung in den Fig. 1 bis 3 sieht, liegen in allen genannten drei Systemen keine Anhaltspunkte für die Existenz von Verbindungen im festen Zustande vor. Vielmehr bestehen die

¹ Gaz. chim. ital., 27, 481, 1897.

Zustandsdiagramme jeweils ausschließlich aus den Schmelzlinien der reinen Komponenten, die sich jeweils im Eutektikum schneiden. Die den Eutektika entsprechenden Haltzeiten lassen sich bis nahe zu den reinen Komponenten verfolgen.

Die Lage der Eutektika ist die folgende:

Im System Diphenylamin— α -Naphtylamin

bei 63 Gewichtsprozent Diphenylmethan und 9.5° .

Im System Diphenylamin— β -Naphtylamin

bei 95 Gewichtsprozent Diphenylmethan und 21.4° .

Im System *p*-Phenylendiamin—Diphenylamin

bei zirka 99 Gewichtsprozent Diphenylmethan und 23.3° .

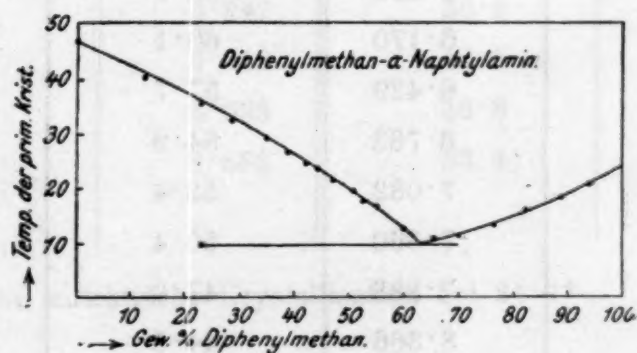


Fig. 1.

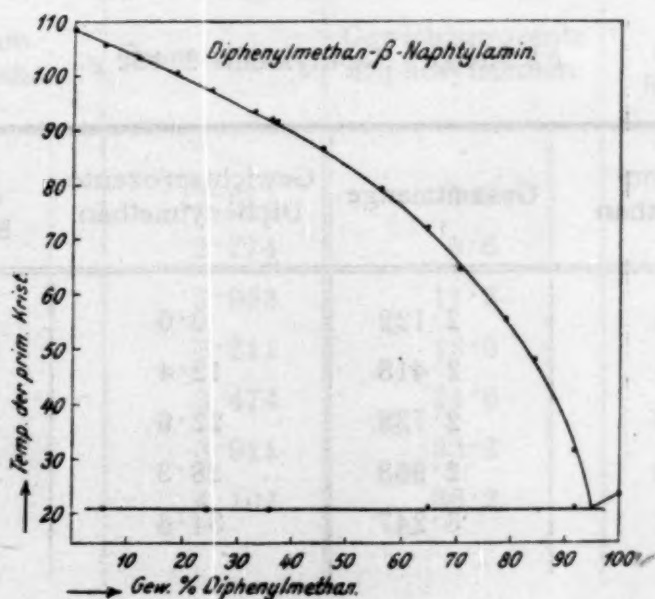


Fig. 2.

Tabelle I.

System α -Naphthylamin—Diphenylmethan.

a) Menge: Diphenylmethan 3·711 g.

Zusatz von α -Naphthylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Diphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·711	100·0	24·0°
0·247	3·958	93·8	20·5
0·458	4·169	88·9	18·6
0·752	4·463	82·3	16·8
1·142	4·853	76·4	13·2
1·580	5·291	70·1	11·5
1·945	5·656	65·5	10·5
2·459	6·170	60·1	12·5
2·718	6·429	57·7	13·0°
3·052	6·763	54·9	16·5
3·371	7·082	52·4	17·4
3·649	7·360	50·4	19·5
4·177	7·888	47·0	21·4
4·655	8·366	44·3	23·1
5·119	8·830	42·0	24·6

b) Menge: Naphthylamin 2·122 g.

Zusatz von Diphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Diphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·122	0·0	47·1°
0·296	2·418	12·4	30·5
0·616	2·738	22·9	35·9 ¹
0·836	2·958	28·3	32·3
1·125	3·247	34·6	29·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 9·5°

Tabelle II.

System β -Naphthylamin—Diphenylmethan.

a) Menge: Diphenylmethan 2·966 g.

Zusatz von β -Naphthylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Diphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·966	100·0	23·9°
0·272	3·238	91·8	31·8 ¹
0·542	3·508	84·7	48·0
0·795	3·761	78·8	55·2
1·127	4·193	70·7	64·7
1·589	4·555	65·1	72·3 ¹
2·281	5·247	56·6	79·6
3·546	6·512	45·5	86·4
5·069	8·035	36·8	91·6
5·916	8·882	33·4	93·1 ¹

² Sekundäre eutektische Krystallisation bei 21·1°

b) Menge: β -Naphthylamin 2·617 g.

Zusatz von Diphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Diphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·617	0·0	109·0°
0·157	2·774	5·6	105·9 ¹
0·336	2·953	11·3	103·6
0·594	3·211	18·5	101·0
0·857	3·474	24·6	97·9 ¹
1·294	3·911	33·2	93·9
1·487	4·104	36·2	92·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation zwischen 21·4° und 21·2°.

Tabelle III.
System Diphenylmethan—*p*-Phenylendiamin.

a) Menge: Diphenylmethan 2·444 g.

Zusatz von <i>p</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Diphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·444	100·0	23·9°
0·020	2·464	99·3	32·8 ¹
0·087	2·531	96·6	74·2
0·272	2·716	89·8	103·4 ³
0·443	2·887	84·8	112·5
0·652	3·096	79·0	117·5 ¹
1·001	3·445	70·8	121·8
1·443	3·887	62·9	123·9 ¹
1·724	4·168	58·6	125·3
2·021	4·465	54·8	126·2
2·180	4·624	52·8	126·8 ¹
2·556	5·000	48·8	127·4
2·956	5·400	45·2	127·9 ¹
3·502	5·946	41·0	129·0
3·984	6·428	38·0	129·3 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation zwischen 23·3° und 22·8°

b) Menge: *p*-Phenylendiamin 2·860 g.

Zusatz von Diphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Diphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·860	0·0	138·8°
0·245	3·105	7·8	135·3 ¹
0·456	3·316	13·8	133·7
0·661	3·521	18·8	132·6 ¹
0·888	3·748	23·8	131·5
1·124	3·984	28·6	131·0 ¹
1·314	4·174	31·4	130·1
1·567	4·427	35·5	129·7 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation zwischen 23·1° und 22·8°

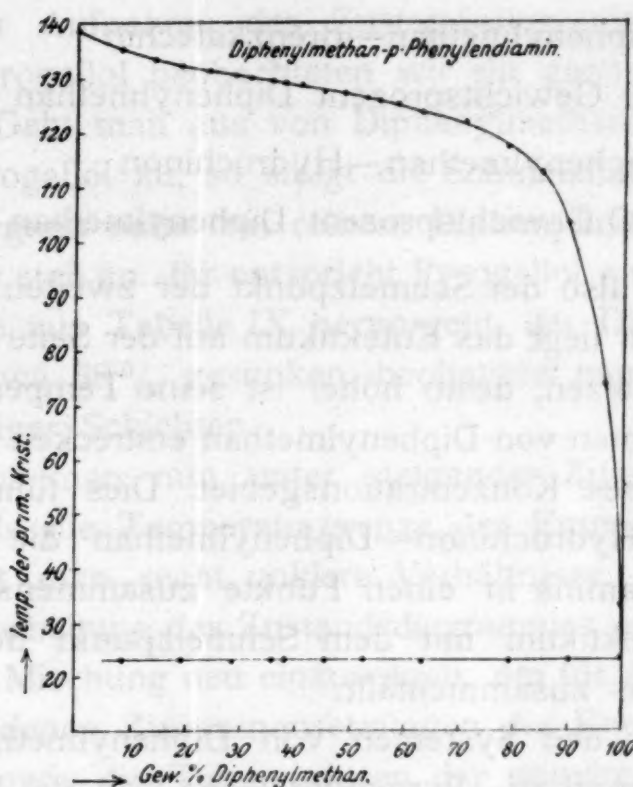


Fig. 3.

II. Die Systeme von Diphenylmethan mit α - und β -Naphtol, den Dioxybenzolen und Pyrogallol.

Die Versuchsergebnisse mit diesen Systemen sind in den folgenden Tabellen IV bis IX mitgeteilt. Aus der graphischen Wiedergabe in den Fig. 4, 5, 6 und 8 sieht man, daß in den Systemen von Diphenylamin mit α , β -Naphtol, Brenzkatechin und Hydrochinon das Zustandsdiagramm aus den Schmelzlinien der Komponenten besteht und kein Anhaltspunkt für die Existenz einer Verbindung beider Komponenten vorliegt.

Die dem Eutektikum beider Komponenten entsprechenden Haltzeiten lassen sich bis nahe an die reinen Komponenten verfolgen.

Die Eutektika haben in den einzelnen Fällen die folgende Lage.

Im System Diphenylmethan— α -Naphtol

bei 92·5 Gewichtsprozent Diphenylmethan und 19·6°,

im System Diphenylmethan— β -Naphtol

bei 95·0 Gewichtsprozent Diphenylmethan und 22·6°.

im System Diphenylmethan—Brenzkatechin

bei 99·0 Gewichtsprozent Diphenylmethan und 23·1°,

im System Diphenylmethan—Hydrochinon

bei fast 100 Gewichtsprozent Diphenylmethan und 23·9°.

Je höher also der Schmelzpunkt der zweiten Komponente ist, desto mehr liegt das Eutektikum auf der Seite der diphenylreichen Schmelzen, desto höher ist seine Temperaturlage und die Schmelzlinien von Diphenylmethan erstrecken sich über ein immer kleineres Konzentrationsgebiet. Dies führt dazu, daß im System Hydrochinon—Diphenylmethan die Schmelzlinie des Diphenylamins in einen Punkte zusammenschrumpft, so daß das Eutektikum mit dem Schmelzpunkt des reinen Diphenylmethans zusammenfällt.

Auch in den Systemen von Diphenylmethan—Resorcin und Diphenylmethan—Pyrogallol liegen keinerlei Anhaltspunkte für die Existenz von Verbindungen vor. Insofern unterscheiden sich diese Systeme von den übrigen hier behandelten Systemen dadurch, wie die Fig. 7 und 9 es zeigen, daß in diesen beiden Systemen Mischungslücken im flüssigen Zustande vorliegen.

Im System Resorcin—Diphenylamin reicht die Mischungslücke im flüssigen Zustand bei der nonvarianten Temperatur der primären Krystallisation von Resorcin bei rund 102°, von 27 bis 84 Gewichtsprozent Diphenylmethan.

Diese Sättigungsgrenzen ergeben sich bei der extrapolatorischen Verlängerung der Grenzkurve zwischen den einphasigen und zweiphasigen flüssigen Systemen, wie sie in Fig. 7 als gestrichelte Kurve gezeichnet ist, bis zu ihrem Schnitte, mit der Horizontalen der Temperatur obgenannten nonvarianten Gleichgewichtes zweier flüssiger Schichten mit festem Resorcin.

Der kritische Lösungspunkt der beiden flüssigen Schichten liegt bei 115·4°.

Das Eutektikum von Resorcin mit Diphenylamin liegt ganz nahe bei reinem Diphenylmethan und bei 23·1° und lassen sich die eutektischen Haltpunkte bis nahe an reines Resorcin verfolgen, ein Zeichen der Nichtexistenz irgendeiner Verbindung.

Bei der Aufnahme des Zustandsdiagrammes Diphenylmethan—Pyrogallol beobachteten wir ein ganz eigentümliches Verhalten. Geht man aus von Diphenylmethan und setzt allmählich Pyrogallol zu, so steigt die Schmelzlinie nach Durchlaufen des ganz nahe bei reinem Diphenylmethan liegenden Eutektikums steil an. Ihr entspricht Pyrogallol als Bodenkörper.

Ist, wie aus Tabelle IX hervorgeht, der Diphenylmethangehalt auf etwa 89% gesunken, beobachtet man das Auftreten zweier flüssiger Schichten.

Versucht man nun unter steigender Zugabe von Pyrogallol jeweils die Temperaturgrenze der Entmischung festzulegen, erhält man recht unklare Verhältnisse. Es stellte sich zwecks Ausarbeitung des Zustandsdiagrammes als zweckmäßig heraus, jede Mischung neu einzuwägen, um für die Mischungen der verschiedenen Zusammensetzungen die Entmischungstemperaturen sowie die Temperaturen der primären, beziehungsweise sekundären Krystallisation festzulegen.

Die diesbezüglichen Versuche sind nun in der Tabelle IX *a* wiedergegeben. Im besonderen aus der graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse sieht man, daß im Gebiete von 10 bis 92 Gewichtsprozent Diphenylamin zwei flüssige Phasen vorliegen. Aus der pyrogallolreichen Schicht scheidet sich in diesem Konzentrationsgebiet primär Pyrogallol bei 115° im Mittel ab. Diphenylamin scheidet sich sekundär im genannten Konzentrationsgebiet bis nahe an 100 Gewichtsprozent Diphenylamin ab, wie aus der Tatsache, daß die sekundären Haltpunkte bei 23·5° bis zu den pyrogallolreichsten Mischungen beobachtet wurden, hervorgeht. Der kritische Lösungspunkt liegt hier bei rund 123°.

Gewichtsteil Pyrogallol	Gewichtsteil Diphenylamin	Primäre Haltpunkte	Sekundäre Haltpunkte
0.00	1.00	123.0	123.0
0.05	0.95	122.5	122.5
0.10	0.90	122.0	122.0
0.15	0.85	121.5	121.5
0.20	0.80	121.0	121.0
0.25	0.75	120.5	120.5
0.30	0.70	120.0	120.0
0.35	0.65	119.5	119.5
0.40	0.60	119.0	119.0
0.45	0.55	118.5	118.5
0.50	0.50	118.0	118.0
0.55	0.45	117.5	117.5
0.60	0.40	117.0	117.0
0.65	0.35	116.5	116.5
0.70	0.30	116.0	116.0
0.75	0.25	115.5	115.5
0.80	0.20	115.0	115.0
0.85	0.15	114.5	114.5
0.90	0.10	114.0	114.0
0.95	0.05	113.5	113.5
1.00	0.00	113.0	113.0

Tabelle IV.

System Diphenylmethan— α -Naphtol.a) Menge: α -Naphtol 1.414 g.

Zusatz von Diphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Diphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	1.414	0.0	93.1°
0.059	1.473	3.9	91.3 ¹
0.151	1.565	9.4	88.2
0.256	1.670	15.4	85.4 ¹
0.328	1.742	18.8	83.8
0.441	1.855	23.6	82.2
0.535	1.949	27.1	80.5 ¹
0.680	2.094	32.4	78.0
0.839	2.253	37.2	75.0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 19.6°

b) Menge: Diphenylmethan 1.937 g.

Zusatz von α -Naphtol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Diphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	1.937	100.0	23.9°
0.098	2.035	95.4	21.5
0.226	2.163	89.6	zirka 26 ¹
0.364	2.301	84.2	34.2 ¹
0.470	2.407	80.7	39.0
0.527	2.464	78.7	42.0
0.636	2.573	75.3	46.0 ¹
0.757	2.694	72.0	48.4
0.954	2.891	67.0	54.0
1.102	3.039	63.9	57.2 ¹
1.383	3.220	60.1	61.1
1.848	3.785	51.2	67.1
2.436	4.373	44.3	71.2 ¹
3.238	5.175	37.4	75.3
4.372	6.309	30.7	78.4 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 19.6°

Tabelle V.

System Diphenylmethan— β -Naphtol.

a) Menge: Diphenylmethan 2.093 g.

Zusatz von β -Naphtol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Diphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	2.093	100.0	23.8°
0.139	3.132	95.5	25.5 ¹
0.527	3.520	85.0	61.0 ¹
0.684	3.677	81.1	67.0 ¹
0.843	3.836	78.0	72.5 ¹
1.138	4.131	72.4	78.1
1.850	4.823	61.8	87.0
2.336	5.329	56.1	91.3
3.033	6.026	49.6	94.4
3.974	6.967	42.9	98.5
4.322	7.315	40.9	99.0 ²
4.749	7.742	38.6	99.7
5.189	8.182	36.6	100.5
5.925	8.918	33.5	102.0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 22.6°
² „ „ „ „ 22.6°

b) Menge: β -Naphtol 2.709 g.

Zusatz von α -Naphtol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Diphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	2.709	0.0	122.0°
0.193	2.902	7.1	117.0
0.452	3.161	14.3	112.0
0.641	3.350	19.2	108.9
0.731	3.440	21.2	108.0
0.935	3.644	25.7	105.5
1.068	3.777	28.5	104.5
1.432	4.141	34.8	101.7

Tabelle VI.

System Diphenylmethan—Brenzkatechin.

a) Menge: Diphenylmethan 2·484 g.

Zusatz von Brenzkatechin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Diphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·484	100·0	23·9°
0·067	2·551	97·4	40·3 ¹
0·139	2·623	94·8	56·0
0·214	2·698	92·3	63·0
0·316	2·800	88·7	69·0
0·471	2·955	84·2	74·1 ¹
0·658	3·142	79·1	78·8
0·903	3·787	73·4	82·1
1·164	3·648	68·0	84·0 ¹
1·435	3·919	63·3	85·9
1·723	4·207	59·1	87·0
1·940	4·424	56·2	87·6
2·415	4·899	50·7	89·2 ¹
3·038	5·522	45·0	90·3
3·715	6·199	40·1	91·8
4·175	6·659	37·3	92·1
5·235	7·619	67·4	93·2

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 23·1°

b) Menge: Brenzkatechin 2·624 g.

Zusatz von Diphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Diphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·624	0·0	101·8°
0·098	2·722	3·6	100·4
0·260	2·884	8·9	98·8 ¹
0·355	2·979	11·7	97·8
0·776	3·400	22·9	95·2
1·076	3·700	29·1	93·9 ¹
1·406	4·030	34·9	92·5
1·740	4·364	39·9	91·2 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 23·2°

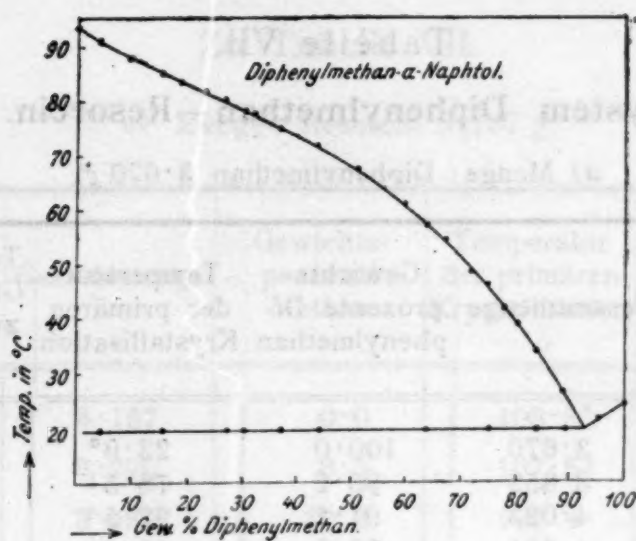


Fig. 4.

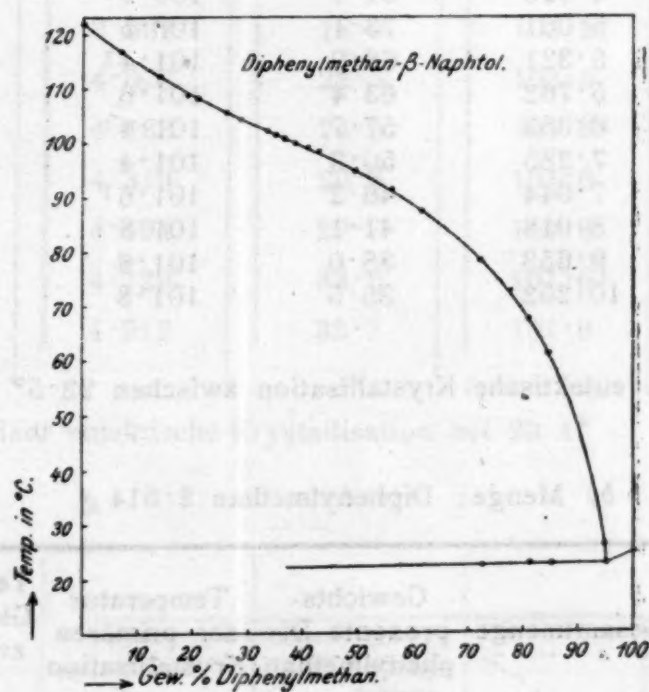


Fig. 5.

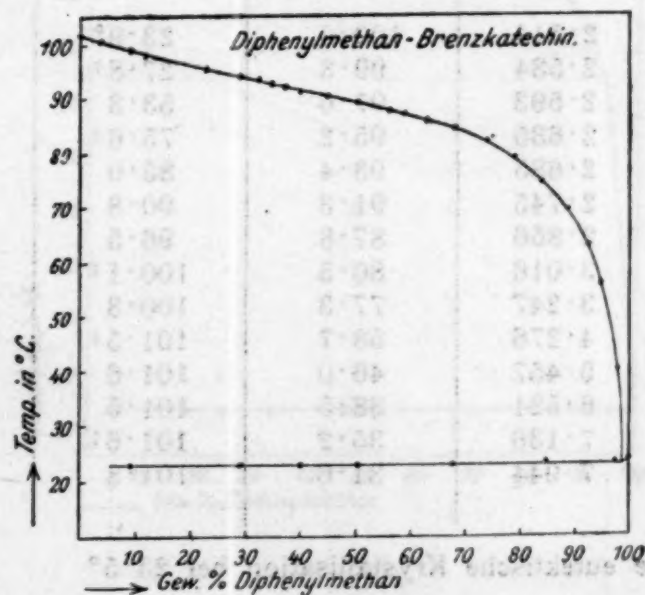


Fig. 6.

Tabelle VII.
System Diphenylmethan—Resorcin.

a) Menge: Diphenylmethan 3·670 g.

Zusatz von Resorcin	Gesamtmenge	Gewichts- prozente Di- phenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation	Temperatur des Gleichgewichtes zweier flüssiger Schichten
0·000	3·670	100·0	23·9°	—
0·182	3·852	95·2	78·5 ¹	—
0·353	4·023	91·2	92·5 ¹	—
0·531	4·201	87·3	98·4	—
0·856	4·526	81·1	100·9 ¹	106·5°
1·391	5·061	73·1	103·5	112·1
1·651	5·321	68·9	101·4 ¹	114·2
2·092	5·762	63·4	101·6	115·1
2·683	6·353	57·7	101·4 ¹	115·4
3·615	7·285	50·3	101·4	115·0
4·274	7·944	46·2	101·6 ¹	114·0
5·248	8·918	41·1	101·8	112·1
5·983	9·653	38·0	101·8	110·0
6·582	10·252	35·5	101·8	109·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation zwischen 23·5° und 23·1°

b) Menge: Diphenylmethan 2·514 g.

Zusatz von Resorcin	Gesamtmenge	Gewichts- prozente Di- phenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation	Temperatur des Gleichgewichtes zweier flüssiger Schichten
0·000	2·514	100·0	23·9°	—
0·020	2·534	99·3	27·8 ¹	—
0·079	2·593	97·0	53·3	—
0·121	2·635	95·2	75·6 ¹	—
0·171	2·685	93·4	85·0	—
0·231	2·745	91·3	90·8	—
0·342	2·856	87·8	96·5	—
0·502	3·016	80·5	100·1 ¹	106·3
0·733	3·247	77·3	100·8	109·5
1·762	4·276	58·7	101·5 ¹	115·4
2·943	5·457	46·0	101·6	114·1
4·007	6·521	38·5	101·5	111·0
4·622	7·136	35·2	101·6 ¹	108·4
5·430	7·944	31·6	101·8	105·8

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 23·5°

Zu Tabelle VII.

c) Menge: Resorcin 3·157 g.

Zusatz von Diphenyl- methan	Gesamtmenge	Gewichts- prozent Methan	Temperatur der primären Krystallisation	Temperatur des Gleichgewichtes zweier flüssiger Schichten
0·000	3·157	0·0	108·8°	—
0·113	3·270	3·5	107·5 ¹	—
0·370	3·527	10·3	105·4	—
0·538	3·695	13·6	104·3	—
0·711	3·868	18·3	103·2 ¹	—
0·921	4·078	22·5	102·5	—
1·029	4·186	24·5	101·8 ¹	—
1·162	4·319	26·8	101·6	—
1·337	4·494	29·7	101·6	104·5
1·572	4·729	33·2	101·6 ¹	107·3
1·755	4·912	35·7	101·6	109·3

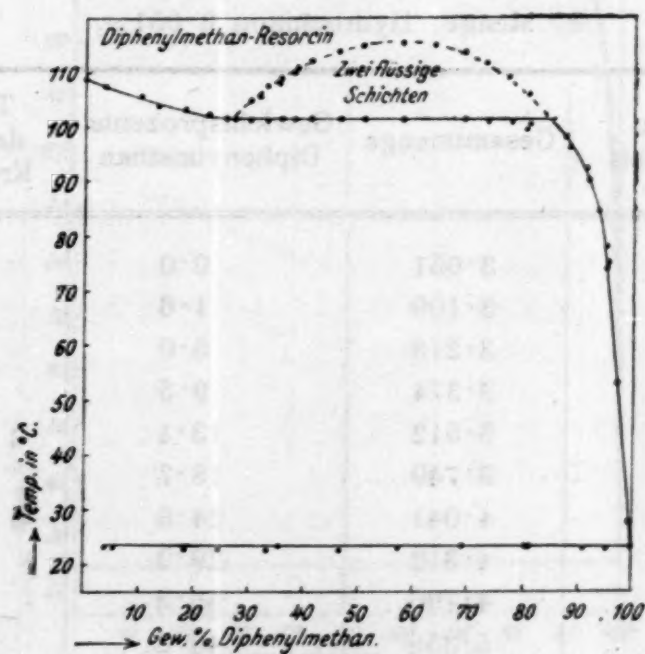
¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 23 1°

Fig. 7.

Tabelle VIII.
System Diphenylmethan—Hydrochinon.

a) Menge: Diphenylmethan 2·431 g.

Zusatz von Hydrochinon	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Diphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·431	100·0	23·9°
0·014	2·445	99·2	62·4 ¹
0·025	2·456	98·8	92·3
0·046	2·477	98·4	101·8
0·074	2·505	97·2	117·4 ¹
0·119	2·550	95·3	126·8
0·205	2·636	92·0	zirka 140
0·314	2·745	88·4	zirka 149 ¹
0·468	2·899	84·1	zirka 154
0·712	3·143	77·4	158·6
0·953	3·384	71·9	160·5
1·247	3·678	66·0	161·0
1·651	4·082	59·5	161·8
2·001	4·432	54·8	162·0
2·934	5·365	45·3	162·0 ¹
4·035	6·466	37·6	162·0
5·258	7·689	31·6	162·1

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 23·9°

b) Menge: Hydrochinon 3·051 g.

Zusatz von Diphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Diphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·051	0·0	168·8°
0·058	3·109	1·6	168·6 ¹
0·162	3·213	5·0	167·4
0·323	3·374	9·5	166·0
0·461	3·512	13·1	165·2 ¹
0·698	3·749	18·7	163·7
0·990	4·041	24·5	162·5 ¹
1·261	4·312	29·3	162·1
1·739	4·790	36·3	162·0
2·308	5·359	43·2	162·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 23·9°

Zu Tabelle VIII.

c) Menge: Hydrochinon 2·542 g.

Zusatz von Diphenylmethan	Gesamt- menge	Gewichtsprozent Diphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·542	0·0	168·8
0·165	2·707	6·4	167·0
0·387	2·929	13·3	165·2 ¹
0·706	3·248	21·8	163·0
0·917	3·459	26·6	162·5 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 23·9°
² „ „ „ 24·0°

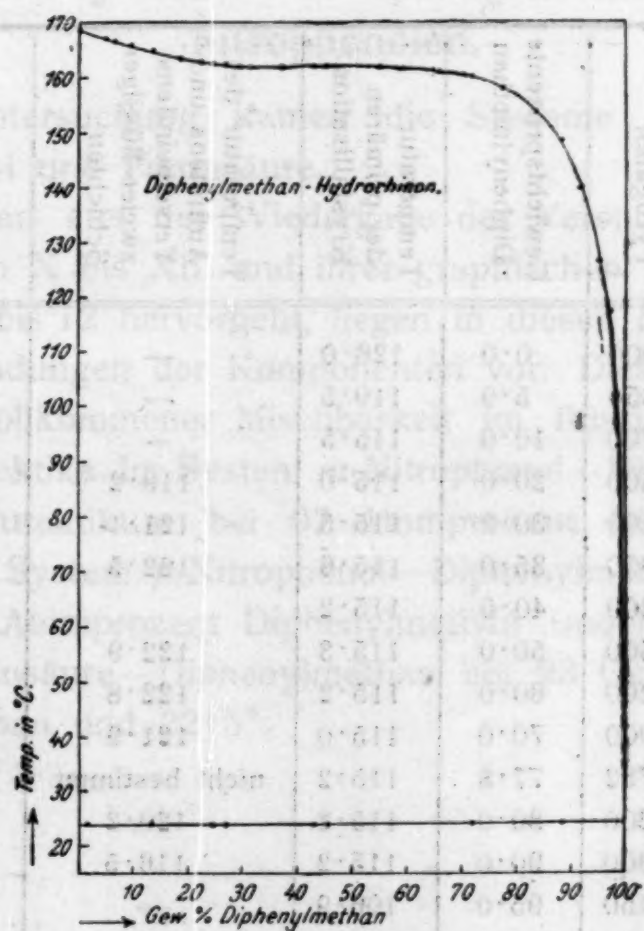


Fig. 8.

Tabelle IX.

System Diphenylmethan—Pyrogallol.

Menge: Diphenylmethan 2·923 g.

Zusatz von Diphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Diphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·923	100·0	23·9°
0·037	2·960	98·7	75·6 ¹
0·076	2·999	97·4	93·4
0·126	3·049	95·8	105·4
0·247	3·170	92·2	113·9
0·376	3·299	88·8	115·0 ^{1 u. 2}

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 23·4°² Von dieser Mischung an besteht die Schmelze aus zwei flüssigen Schichten.

Tabelle IX a.

Menge von Diphenylmethan	Menge von Pyrogallol	Gewichtsprocente Diphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation	Temperatur des Auftretens und Verschwindens zweier flüssiger Schichten	Temperatur der sekundären eutektischen Krystallisation
0·000	3·000	0·0	126·0	—	—
0·150	2·850	5·0	119·5	—	—
0·300	2·700	10·0	115·5	—	—
0·600	2·400	20·0	115·0	119·2	23·5
0·900	2·100	30·0	115·5	121·1	—
1·200	1·950	35·0	115·6	122·5	23·5
1·050	1·800	40·0	115·2	—	—
1·500	1·500	50·0	115·3	122·9	—
1·800	1·200	60·0	115·2	122·8	—
2·100	0·900	70·0	115·0	121·9	—
2·749	0·782	77·8	115·2	nicht bestimmt	23·5
2·400	0·600	80·0	115·2	120·2	—
2·700	0·300	90·0	115·2	116·5	—
2·850	0·150	95·0	106·9	—	—
2·950	0·050	98·3	71·0	—	—

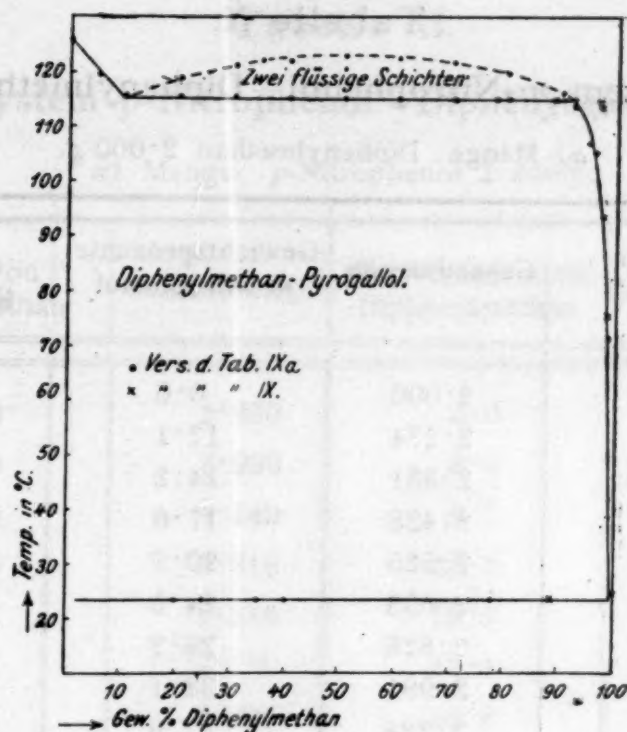


Fig. 9.

III. Die Systeme von Diphenylmethan mit Nitrophenolen.

Zur Untersuchung kamen die Systeme von *m*- und *p*-Nitrophenol und Pikrinsäure.

Wie man aus der Wiedergabe der Versuchsergebnisse in den Tabellen X bis XII und ihrer graphischen Darstellung in den Fig. 10 bis 12 hervorgeht, liegen in diesen drei Systemen keine Verbindungen der Komponenten vor. Diese liefern vielmehr bei vollkommener Mischbarkeit im flüssigen Zustande einfache Eutektika. Im System *m*-Nitrophenol—Diphenylmethan liegt das Eutektikum bei 97 Atomprozent Diphenylmethan und 22°, im System *p*-Nitrophenol—Diphenylmethan zwischen 99 und 100 Atomprozent Diphenylmethan und rund 23°; im System Pikrinsäure—Diphenylmethan bei 93 Gewichtsprozent Diphenylmethan und 22·5°.

Tabelle X.

System *m*-Nitrophenol – Diphenylmethan.

a) Menge: Diphenylmethan 2·000 g.

Zusatz von <i>m</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>m</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·000	0·0	24·0°
0·274	2·274	12·1	58·0 ¹
0·331	2·331	14·2	62·0 ¹
0·428	2·428	17·6	64·5
0·525	2·525	20·8	67·5 ¹
0·653	2·653	24·5	70·5
0·828	2·828	29·2	73·0
0·991	2·991	33·1	74·5
1·224	3·224	37·9	75·5
1·373	3·373	40·6	76·6 ²
1·575	3·575	44·1	78·6
1·815	3·815	47·6	79·5
2·139	4·139	51·7	80·6
2·366	4·366	54·2	80·8
2·677	4·677	57·3	81·8
3·191	5·191	61·5	82·8 ²
3·798	5·798	65·5	83·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation zwischen 22·0° und 21·8°² bei 21·5°b) Menge: *m*-Nitrophenol 3·000 g.

Zusatz von Diphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>m</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	94·8°
0·106	3·106	96·5	92·8
0·235	3·235	92·6	91·8
0·448	3·448	87·0	90·2
0·752	3·752	80·0	87·5
1·075	4·075	73·5	86·0
1·348	4·348	60·0	84·5
1·593	4·593	65·4	83·8

Tabelle XI.

System *p*-Nitrophenol—Diphenylmethan.a) Menge: *p*-Nitrophenol 2·859 g.

Zusatz von Diphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Diphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·859	0·0	111·6°
0·140	2·999	4·4	108·4 ¹
0·284	3·143	9·0	106·7
0·460	3·319	13·9	103·9
0·657	3·516	18·8	102·6 ¹
0·871	3·730	23·4	101·2
1·038	3·897	26·6	100·2
1·209	4·068	29·6	99·6 ¹
1·486	4·345	34·2	98·1

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 22·9°

b) Menge: Diphenylmethan 2·856 g.

Zusatz von <i>p</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Diphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·856	100·0	23·9°
0·204	3·060	93·3	61·0 ¹
0·452	3·308	86·5	72·2
0·899	3·755	76·1	82·0 ¹
1·338	4·194	68·1	87·6
1·955	4·811	59·3	90·7
2·842	5·698	50·1	92·9 ¹
3·905	6·761	42·2	96·2
4·858	7·714	37·0	97·8
5·972	8·828	32·3	99·0 ¹
7·130	9·986	28·5	100·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation zwischen 23·1° und 22·9°

Tabelle XII.

System Pikrinsäure—Diphenylmethan.

a) Menge: Pikrinsäure 2·815 g.

Zusatz von Diphenylmethan	Gesamt- menge	Gewichtsprozent Diphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·815	0·0	121·5
0·250	3·065	8·1	112·6 ¹
0·373	3·188	11·8	110·3
0·521	3·336	15·8	108·0 ¹
0·717	3·532	20·3	105·4
0·894	3·709	24·2	103·1 ¹
1·105	3·920	28·2	101·6
1·401	4·216	33·4	99·5 ¹
1·527	4·342	35·2	98·2
1·799	4·614	39·0	97·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 22·5°

b) Menge: Diphenylmethan 3·093 g.

Zusatz von Pikrinsäure	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Diphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·093	100·0	24·0°
0·222	3·315	93·1	22·3 ¹
0·624	3·717	83·1	53·6
0·973	4·066	75·9	68·5
1·290	4·383	70·6	75·5
1·660	4·753	65·1	80·5 ²
1·942	5·035	61·3	83·8
2·194	5·287	58·4	85·2
2·454	5·547	55·7	87·4 ²
2·823	5·916	52·2	89·3
3·239	6·332	48·8	91·8
3·584	6·677	46·1	92·6 ²
4·245	7·338	42·1	94·5
4·875	7·968	38·7	96·8
5·227	8·320	37·1	96·9 ²
6·222	9·315	33·2	98·8

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 22·3°² Gleichzeitig sekundäre eutektische Krystallisation.

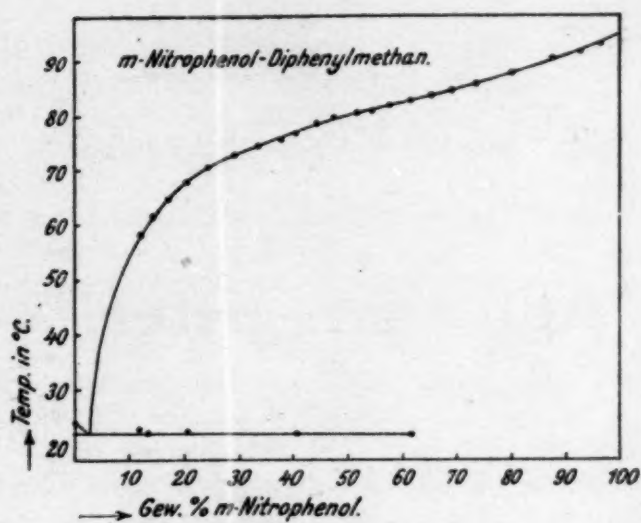


Fig. 10.

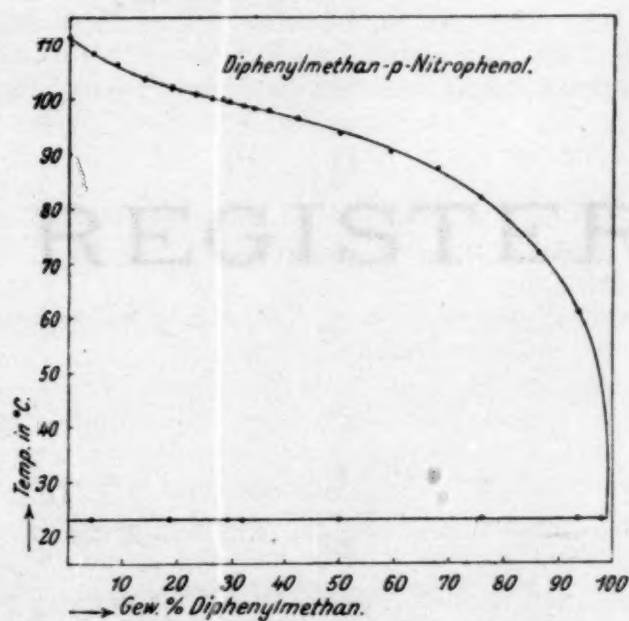


Fig. 11.

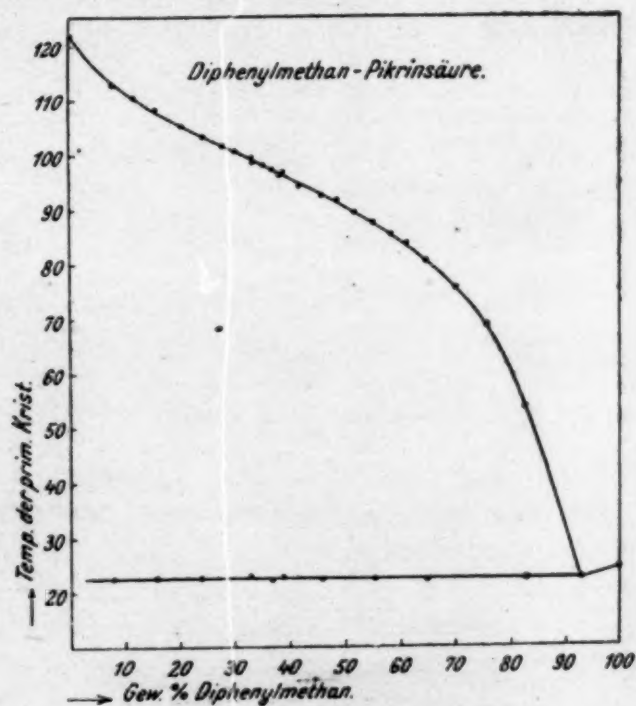


Fig. 12.

Tab. 11. System Pikrinsäure-Diphenylmethan.

a) Menge: Pikrinsäure 2,00 g

Zusatz von Diphenylmethan	Gesamt- menge	Gewichtprozent Diphenylmethan	Temperatur primärer Kristallisation
0,000	2,000	0,0	121,5
0,100	2,100	4,8	112,5
0,200	2,200	9,1	109,2
0,300	2,300	13,0	108,0
0,400	2,400	16,7	105,4
0,500	2,500	20,0	102,1
0,600	2,600	23,1	98,3
0,700	2,700	25,9	95,1
0,800	2,800	28,6	92,0

1 Sekundäre eutektische Kristallisation bei 22,5°

b) Menge: Diphenylmethan 2,00 g

Zusatz von Pikrinsäure	Gesamt- menge	Gewichtprozent Pikrinsäure	Temperatur primärer Kristallisation
0,000	2,000	0,0	121,5
0,100	2,100	4,8	112,5
0,200	2,200	9,1	109,2
0,300	2,300	13,0	108,0
0,400	2,400	16,7	105,4
0,500	2,500	20,0	102,1
0,600	2,600	23,1	98,3
0,700	2,700	25,9	95,1
0,800	2,800	28,6	92,0

1 Sekundäre eutektische Kristallisation bei 22,5°

K

K. A.: Über die chemischen Wirkungen der ultravioletten Strahlung. II. Über die Lage des Farin-Mikroorganismen in der ultravioletten Strahlung und über die Wirkung von ultraviolettem Licht auf wässrige Lösungen von organischen Substanzen. *Zeitschrift für physikalische Chemie* 1935-317.

K. G.: Über die Wirkung von ultraviolettem Licht auf die Keimbildung von Bakterien. *Zeitschrift für physikalische Chemie* 1935-318.

K. H.: Über die Wirkung von ultraviolettem Licht auf die Keimbildung von Bakterien. *Zeitschrift für physikalische Chemie* 1935-319.

K. H.: Über die Wirkung von ultraviolettem Licht auf die Keimbildung von Bakterien. *Zeitschrift für physikalische Chemie* 1935-320.

K. H.: Über die Wirkung von ultraviolettem Licht auf die Keimbildung von Bakterien. *Zeitschrift für physikalische Chemie* 1935-321.

K. H.: Über die Wirkung von ultraviolettem Licht auf die Keimbildung von Bakterien. *Zeitschrift für physikalische Chemie* 1935-322.

K. H.: Über die Wirkung von ultraviolettem Licht auf die Keimbildung von Bakterien. *Zeitschrift für physikalische Chemie* 1935-323.

K. H.: Über die Wirkung von ultraviolettem Licht auf die Keimbildung von Bakterien. *Zeitschrift für physikalische Chemie* 1935-324.

K. H.: Über die Wirkung von ultraviolettem Licht auf die Keimbildung von Bakterien. *Zeitschrift für physikalische Chemie* 1935-325.

K. H.: Über die Wirkung von ultraviolettem Licht auf die Keimbildung von Bakterien. *Zeitschrift für physikalische Chemie* 1935-326.

K. H.: Über die Wirkung von ultraviolettem Licht auf die Keimbildung von Bakterien. *Zeitschrift für physikalische Chemie* 1935-327.

K. H.: Über die Wirkung von ultraviolettem Licht auf die Keimbildung von Bakterien. *Zeitschrift für physikalische Chemie* 1935-328.

REGISTER

Autorenregister.

A.

- Abel E.:** Katalytische Studien. VII. Zur Jod-Ionen-Katalyse des Wasserstoffsperoxyds. 405—421.
- Axer Ph.:** Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XXXII. Abhandlung: Über 4 Nitro-i-phtalsäure und die Reduktion ihrer Estersäuren zu 4 Amino-i-phtalsäuren. 153—165.

B.

- Bayer E.:** Über eine neue Rubidium(Cäsium)-Silber-Gold-Verbindung und ihre Verwendung zum mikrochemischen Nachweis von Gold, Silber, Rubidium und Cäsium. 223—241.
- Billiter J.:** Löslichkeitsbeeinflussung von Chlorat durch Chlorid und ihre Abhängigkeit von der Temperatur. 287—295.

D.

- Dzrimal J.:** Siehe Zinke A. u. Dzrimal J.

E.

- Emich Fr.:** Bemerkungen zur Arbeit des Herrn Dr. Erich Bayer »Über eine neue Rubidium(Cäsium)-Silber-Gold-Verbindung und ihre Verwendung zum mikrochemischen Nachweis von Gold, Silber, Rubidium und Cäsium. 243—252.

F.

- Friedrich A.:** Siehe Zinke A., Friedrich A. und Rollet A.
- Fritsch J.:** Siehe Kremann R. und Fritsch J.
- Fuchs W.:** Siehe Hönig M. und Fuchs W.

G.

- Gartner E.:** Über das Mitwägen des Fällungsgefäßes bei quantitativen Mikroanalysen. Zwei auf diesem Prinzip beruhende Methoden. 477—498.
- Gerhardt O.:** Zur Kenntnis der Hydrazone und Azine. 1. Teil: Gefärbte Ketazme. 199—214.
- Gmachl-Pamer J.:** Notizen über das Erweichen des Kohlenstoffes. Biegungsversuche mit Kohlestäben und Graphit. 467—476.
- Göhring R.:** Siehe Späth E. und Göhring R.

H.

- Hönig M. und Fuchs W.:** Untersuchungen über Lignin. III. Gewinnung einer Gerbsäure aus den Lignosulfosäuren. 215—222.
- Hohl H.:** Siehe R. Kremann und Hohl H.
- Holluta J. und Obrist J.:** Über die oxydimetrische Bestimmung des Mangans in flußsaurer Lösung I. Mitteilung. 555—571.

K.

Kailan A.: Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung 12. Über die Lage des Fumar-Maleinsäuregleichgewichtes in der durchdringenden Radiumstrahlung und über die Wirkung von letzterer und von ultraviolettem Lichte auf wässrige Lösungen von Harnstoff, Benzoesäure und Ameisensäure. 305—317.

Knöpfer G.: Über die Einwirkung von Hydrazin auf Chloralhydrat. 455—466.

Kremann R. und Fritsch J.: Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXX. Mitteilung: Die binären Systeme von Diphenylmethan mit Phenolen 631—653.

— und **Hohl H.:** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXIX. Mitteilung: Die binären Systeme von *m*-Aminophenol mit Aminen. 613—630.

— **Lupfer E. und Zawodsky O.:** Über den Einfluß von Substitution in Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXVII. Mitteilung: Die binären Systeme von *m*- und *p*-Amidophenol mit Phenolen, beziehungsweise Nitro-
körpern. 499—542.

— und **Marktl H.:** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXIII. Mitteilung. Das binäre System Antipyrin-Benzoesäure. (Mit 1 Textfigur.) 1—4.

— und **Marktl H.:** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXVI. Mitteilung. Die binären Systeme von Acetophenon, beziehungsweise Benzophenon mit Phenolen und ihren Derivaten. 43—75.

— und **Slovak F.:** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXIV. Mitteilung. Die binären Systeme von Akridin mit Phenolen. (Mit 6 Textfiguren.) 5—21.

— und **Slovak F.:** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXV. Mitteilung. Die binären Systeme von Carbozol und Phenolen. (Mit 11 Textfiguren.) 23—42.

— und **Zawodsky O.:** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXVIII. Mitteilung: Das binäre System von 1, 2, 4-Dinitrophenol mit den drei isomeren Phenylendiaminen. 543—553.

Kurtenacker A.: Kinetische Untersuchung von Reaktionen der salpetrigen Säure, insbesondere mit Halogensauerstoffsäuren. 91—113.

L.

Lieb H. und Schwarzer G.: Über die Kondensationen von aromatischen Diaminen mit Phtalsäureanhydrid. II. Mitteilung. 573—582.

Lupfer E.: Siehe Kremann R., Lupfer E. und Zawodsky O.

M.

Marktl H.: Siehe Kremann R. und Marktl H.

Meyer H.: Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XXX. Abhandlung: Über die Veresterung der 4-Azetamino-*i*-phtalsäure. 125—138.

O.

Obrist J.: Siehe Holluta J. und Obrist J.

R.

Rollett A.: Siehe Zinke A., Friedrich A. und Rollett A.

S.

Scholl R., Seer Ch. und Zinke A.: Untersuchungen in der Reihe der Methyl 1, 2-benzanthrachinone. 583—602.

Schwarzer G.: Siehe Lieb H. und Schwarzer G.

Seer Ch.: Siehe Scholl R., Seer Ch. und Zinke A.

Singer E.: Siehe Skrabal A. und E. Singer.

Skrabal A. und Singer E.: Über die alkalische Verseifung der Ester der symmetrischen Oxyalsäurehomologen. 339—400.

Slovak F.: Siehe Kremann R. und Slovak F.

Smodlaka Nikola: Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XXIX. Abhandlung: Über die Veresterung der 4-Dimethylamino-isophtalsäure. 115—124.

Sobel Ph.: Siehe Späth E. und Sobel Ph.

Späth E.: Die Synthese des Synapins. 271—285.

— Die Konstitution des Laudanins. 297—304.

— Über das Loturin. 401—403.

— und **Göhring R.:** Die Synthesen des Ephedrins, des Pseudoephedrins, ihrer optischen Antipoden und Razemkörper. 319—338.

— und **Sobel Ph.:** Neue Synthesen des Hordemins. 77—90.

T.

Taub J.: Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XXXI. Abhandlung: Über die Veresterung der 4-Methylamino-i-phtalsäure. 139—152.

Terres E.: Über einige Nitramine der Anthrachinonreihe. 603—612.

W.

Wegscheider R.: Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XXXIII. Abhandlung: Über die Veresterung der Amidodicarbonsäuren. 167—183.

— Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XXXIV. Abhandlung: Über die Affinitätskonstanten und Veresterung der Pyridincarbonsäuren. 185—198.

Z.

Zellner J.: Zur Chemie der höheren Pilze. XIV. Mitteilung: Über *Lactarius rufus* Scopol., *Lactarius pallidus* Pers. und *Polyporus hispidus* Fr. 443—453.

Zinke A.: Siehe Scholl R., Seer Ch. und Zinke A.

— **Friedrich A. und Rollett A.:** Zur Kenntnis von Harzbestandteilen. VI. Mitteilung: Über die Amyrine aus Manila-Elementharz. I. Trennung der Amyrine. 253—270.

— und **Dzrimal J.:** Zur Kenntnis von Harzbestandteilen. VII. Mitteilung: Über das Lubanolbenzoat aus Siambenzoecharz I. 423—441.

Zawodsky O.: Siehe Kremann R., Lupfer E. und Zawodsky O.

— Siehe Kremann R. und Zawodsky O.

Sachregister.

A.

- Äthylisovanillinsäure:** Darst. u. Eigensch. derselben. E. Späth. 300 u. f.
- Äthylisovanillinsäureäthylester:** Darst. u. Eigensch. desselben. E. Späth. 301.
- Äthyllaudanin:** Darst. desselben aus Laudanin und Diazoäthan; Oxydation desselben mit KMnO_4 zur 3-Äthoxy, 4-methoxybenzoesäure. E. Späth. 300 u. f.
- Äthylmalonsäuremethylester:** Alkalische Verseifung desselben. A. Skrabal u. E. Singer. 369 u. f.
- Akridin:** Binäre Systeme desselben mit Phenol, den beiden Naphtolen und den drei isomeren Dioxybenzolen. R. Kremann u. F. Slovak. 10—21.
- Ameisensäure:** Bestrahlung wässriger Lösungen derselben 1. mit ultraviolettem Lichte, 310—311, 2. mit Radiumpräparaten. A. Kailan. 312.
- 1-Amidoanthrachinon:** Überführung desselben in Nitraminoderivate. E. Terres. 604 u. f.
- Amidodicarbonsäuren:** Beschreibung der Ergebnisse der Veresterung derselben. R. Wegscheider. 167—183.
- 2-Amidofluorennonhydrazon:** Darst. u. Eigensch. desselben. O. Gerhardt. 207.
- 4-Amido-1, 2-(9', 10')-phenanthrazina-anthrachinon:** Darst. desselben aus 1, 2, 4-Triaminoanthrachinon und Phenanthrachinon. E. Terres. 609.
- m-Amidophenol:** Binäre Systeme desselben mit Phenol, den beiden Naphtolen, den drei Dioxybenzolen, Pyrogallol, den drei Nitrophenolen, o- und m-Dinitrobenzol und 1, 2, 4-Dinitrotoluol. R. Kremann, E. Lupfer u. O. Zawodsky. 507 u. f.
- m-Amidophenol:** Binäre Systeme desselben mit p-Toluidin, Anilin, den beiden Naphtylaminen und den drei isomeren Phenylendiaminen. R. Kremann u. H. Hohl. 616 u. f.
- p-Amidophenol:** Binäres System desselben mit p-Toluidin. R. Kremann u. H. Hohl. 630.
- Binäre Systeme desselben mit Phenol, Resorcin und den beiden Naphtolen. R. Kremann, E. Lupfer u. O. Zawodsky. 539 u. f.
- p-Amidophtalanil:** Bildung desselben aus p-Phenylendiamin und Phtalsäureanhydrid. H. Lieb u. G. Schwarzer. 581.
- 4-Amido-i-phtal-3-methylestersäure:** Bildung durch Reduktion der 4-Nitro-i-phtal-3-methylestersäure. Ph. Axer. 164—165.
- α-Amyrin:** Darst. aus Amyrinbenzoat und Eigensch. desselben. A. Zinke, A. Friedrich u. A. Rollett. 263—264.
- β-Amyrin:** Darst. aus β-Amyrinbenzoat und Eigensch. desselben. A. Zinke, A. Friedrich u. A. Rollett. 267.
- α-Amyrinbenzoat:** Eigensch. desselben. A. Zinke, A. Friedrich u. A. Rollett. 262.
- β-Amyrinbenzoat:** Eigensch. desselben. A. Zinke, A. Friedrich u. A. Rollett. 264—266.
- Amyrine:** Darst. derselben aus dem Elemiharz. 259—260. Benzoylierung und Trennung der Benzvate. A. Zinke, A. Friedrich u. A. Rollett. 260—262.
- Anhydro-4-azetamino-i-phtalsäure:** Bildung aus 4-Azetamino-i-phtalsäure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. H. Meyer. 137.
- Anhydro-4-azetamino-i-phtalsäuremethylester:** Bildung aus 4-Azetamino-i-phtal-1-methylestersäure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. H. Meyer. 137.

- Anilin:** Binäre Systeme desselben mit den beiden Naphtolen. R. Kremann, E. Lupfer u. O. Zawodsky. 510 u. f.
- Binäre Systeme desselben mit *m*-Aminophenol. R. Kremann u. H. Hohl. 619.
- Anisylbromid:** Einwirkung von Natrium auf dasselbe und Brommethyläther unter Bildung von α -[*p*-Methoxyphenyl], β -methoxyäthan. E. Späth u. Ph. Sobel. 85 u. f.
- Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure:** Bildung derselben durch Oxydation von Bz-4-Methyl-1,2-benzanthrachinon. R. Scholl, Ch. Seer u. A. Zinke. 595.
- Antipyrin:** Binäre Systeme desselben mit Benzoesäure. R. Kremann u. H. Marktl. 3—4.
- Azelainsäuremethylester:** Alkalische Verseifung desselben. A. Skrabal u. E. Singer. 363 u. f.
- 4-Azetamido-*i*-phtal-1-methylestersäure:** Bildung durch Verseifung des Dimethylesters 1. mit alkoholischer, 2. mit wässriger Kalilauge, 134—135. Überführung in den Methylester der Anhydro-4-azetamino-*i*-phtalsäure. H. Meyer. 137.
- 4-Azetamido-*i*-phtal-3-methylestersäure:** Bildung bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das neutrale Silbersalz, 129—131. Bildung bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz. H. Meyer. 132—134.
- 4-Azetamido-*i*-phtalsäure:** Veresterung derselben, 125—138, neutrales Silbersalz, 126, saures Kalisalz 126.
- 4-Azetamido-*i*-phtalsäuredimethylester:** Darst. 128. Bildung aus dem neutralen Silbersalz und Jodmethyl. 129 u. f. Halbverseifung 1. mittels methylalkoholischem Kali, 134—135, 2. mit wässriger Kalilauge, 135, 3. mit wässriger Salzsäure. H. Meyer. 135—136.
- 4-Azetmethylamido-*i*-phtalsäureester:** Darst. desselben. J. Taub. 140.
- Azetophenon:** Binäre Systeme desselben mit den beiden Naphtolen, den drei isomeren Dioxybenzolen, Pyrogallol und Phenol. R. Kremann u. F. Slovak. 49—61.
- Binäre Systeme desselben mit den drei Mononitrophenolen, 1,2,4-Dinitrophenol und Pikrinsäure. R. Kremann u. H. Marktl. 67—74.
- Azetyl-2-Amidofluorennon:** Darst. u. Eigensch. desselben. O. Gerhardt. 207.
- Azetyl-2-Amidofluorennonhydrazon:** Darst. u. Eigensch. desselben. O. Gerhardt. 207—208.
- Azetyl-2-Amidofluorennonketazin:** Darst. u. Eigensch. desselben. O. Gerhardt. 208.
- p*-Azetylamidophtalanil:** Bildung desselben aus *p*-Amidophtalanil und Essigsäureanhydrid. H. Lieb u. G. Schwarzer. 581.
- Azetylsinapinsäure:** Darst. derselben und Überführung in das Chlorid. E. Späth. 280—281.
- Azetylsinapinsäure-dimethylaminoäthylester:** Darst. desselben aus Sinapinsäurechlorid und Oxäthyl dimethylamin. E. Späth. 281 u. f.

B.

- Benzalazin:** Einwirkung desselben 1. auf Chloralhydrat unter Bildung eines Körpers von der Zusammensetzung $C_9H_7ON_2Cl_3$ und Reduktion des letzteren zu $C_9H_8ON_2Cl_2$. 2. auf Bromalhydrat. G. Knöpfer. 459—460.
- Benzoesäure:** Binäres System derselben und Antipyrin. R. Kremann u. H. Marktl. 3—4.
- Über die Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlung und von ultravioletttem Lichte auf wässrige Lösungen derselben. A. Kailan. 312—317.
- Benzophenon:** Binäre Systeme desselben mit 1,2,4-Dinitrophenol und Pikrinsäure. R. Kremann u. H. Marktl. 62—65.
- Benzophenon-Benzilketazin:** Darst. u. Eigensch. desselben O. Gerhardt. 210.
- Benzoylen-anthrachinonimidazol:** Bildung desselben bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf 1,2-Diaminoanthrachinon. H. Lieb u. G. Schwarzer. 579.
- Bernsteinsäureester:** (Bernsteinsäuremethylhalbester und Bernsteinsäuremethylester). Alkalische Verseifung derselben. A. Skrabal u. E. Singer. 351 u. f.

- Brenzkatechin:** Binäres System desselben und Akridin. R. Kremann u. F. Slovak. 20.
 — Binäres System desselben mit Carbazol. R. Kremann u. F. Slovak. 28—29.
 — Binäres System desselben mit Acetophenon. R. Kremann u. H. Marktl. 52—53.
 — Binäre Systeme desselben mit *m*-Amidophenol. R. Kremann, E. Lupfer u. O. Zawodsky. 519 u. f.
 — Binäre Systeme desselben mit Diphenylmethan. R. Kremann u. J. Fritsch. 642 u. f.

Bromalacetonhydrazon: Entstehung desselben beim Zusammenbringen von Bromalhydrat und Dimethylketazin. G. Knöpfer. 464.

Bromaläthylmethylketonhydrazon: Entstehung desselben beim Zusammenbringen von Bromalhydrat und Methyläthylketazin. G. Knöpfer. 465—466.

Bromalhydrat: Einwirkung desselben auf Benzalazin. Dimethylketazin und Methyläthylketazin. G. Knöpfer. 461 u. f.

Brom- α -Amyrinbenzoat: Darst. und Eigensch. desselben. A. Zinke, A. Friedrich u. A. Rollett. 263.

Brommethyläther: Einwirkung von Natrium auf denselben und Anisylbromid unter Bildung von α -[*p*-Methoxyphenyl], β -methoxyäthan. E. Späth u. Ph. Sobel. 85 u. f.

***p*-Bromphenol:** Umwandlung desselben in *p*-Bromanisol. E. Späth u. Ph. Sobel. 81.

C.

Cäsium(Rubidium)-Silber-Gold-Verbindung: Bemerkungen zur Arbeit von E. Bayer über diesen Gegenstand. Fr. Emich. 243—252.

Cäsium-Silber-Gold-Verbindung: Darst. derselben u. Verwendung zum mikrochemischen Nachweis von Gold, Silber u. Cäsium. E. Bayer. 223—241.

4-Carbäthoxy-3, 5-Dimethoxybenzalmalonsäure: Darst. derselben aus Malonsäure u. Carbäthoxysyringaaldehyd. E. Späth. 279.

4-Carbäthoxy-3, 5-Dimethoxyzimtsäure: Darst. aus 4-Carbäthoxy-3, 5-Dimethoxybenzalmalonsäure. E. Späth. 279.

Carbäthoxyisovanillinsäure: Darst. aus Carbäthoxyaudanin u. aus Isovanillinsäure. E. Späth. 302 u. f.

Carbäthoxyaudanin: Darst. desselben u. Oxydation mit KMnO_4 . E. Späth. 302.

Carbäthoxysyringaaldehyd: Darst. aus Carbäthoxysyringasäure über das Chlorid derselben. E. Späth. 277 u. f.

Carbäthoxyvanillinsäure: Darst. u. Eigensch. derselben. E. Späth. 303.

Carbazol: Binäre Systeme desselben mit den beiden Naphtolen, den drei isomeren Dioxybenzolen, Pyrogallol, den drei isomeren Mononitrophenolen, 1, 2, 4-Dinitrophenol und Pikrinsäure. R. Kremann u. F. Slovak. 26—42.

Chlorsäure: Kinetische Untersuchung der Einwirkung derselben auf salpetrige Säure. A. Kurtenacker. 93 u. f.

Chloralazetonhydrazon: Entstehung desselben beim Zusammenbringen von Chloral u. Dimethylketazin. G. Knöpfer. 463—464.

Chloralhydrat: Einwirkung desselben auf Benzalazin, Cuminolazin, Dimethylketazin u. Methyläthylketazin. G. Knöpfer. 459 u. f.

Chloralmethyläthylketonhydrazon: Entstehung desselben beim Zusammenbringen von Chloralhydrat und Methyläthylketazin. G. Knöpfer. 465.

Chloralsemixamazon: Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Chloral auf Semioxamazid. G. Knöpfer. 462—463.

Bz-3-Chlor-1, 2-benzanthrachinon: Wahrscheinliche Identität desselben mit β -Chlor- β , β -naphtanthrachinon. R. Scholl, Ch. Seer u. A. Zinke. 592 Anm.

β -Chlor- β , β -naphtanthrachinon: Wahrscheinliche Identität desselben mit Bz-3-Chlor-1, 2-benzanthrachinon. R. Scholl, Ch. Seer u. A. Zinke. 592 Anm.

Chromsäure: Kinetische Untersuchung der Einwirkung derselben auf salpetrige Säure. A. Kurtenacker. 101 u. f.

Cuminolazin: Einwirkung desselben auf Chloralhydrat unter Bildung eines Körpers von der Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{Cl}_3$. Letzterer gibt mit KO H den Körper $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{Cl}_2$. G. Knöpfer. 461—462.

D.

- 1, 2-Diamidoanthrachinon:** Einwirkung desselben auf Phtalsäureanhydrid unter Bildung von Benzoylenanthrachinonimidazol. H. Lieb u. G. Schwarzer. 579.
- 1, 5-Diamidoanthrachinon:** Einwirkung desselben auf Phtalsäureanhydrid unter Bildung von 1, 5-Diphtaloyldiaminoanthrachinon u. Monophtaloyl-1, 5-diaminoanthrachinon. H. Lieb u. G. Schwarzer. 579 u. f.
- Überführung desselben in Nitraminoderivate. E. Terres. 609 u. f.
- Diazetyl-*o*-phenylen-di-1, 2-naphtimidazol:** Bildung aus *o*-Phenylendi-1, 2-naphtimidazol u. Essigsäureanhydrid. H. Lieb u. G. Schwarzer. 578.
- Dibrom- β -Amyrinbenzoat:** Darst. u. Eigensch. desselben. A. Zinke, A. Friedrich und H. Rollett. 266—267.
- 1, 2-Dibrom-1-methoxypropan:** Darst. desselben aus α -Brompropionaldehyd, Bromwasserstoff u. Methylalkohol. E. Späth u. R. Göhring. 324—325.
- Dibenzoyl-*o*-phenylendi-1, 2-naphtimidazol:** Bildung aus *o*-Phenylendi-1, 2-naphtimidazol u. Benzoylchlorid. H. Lieb u. G. Schwarzer. 578.
- 1, 2-Dichloräther:** Einwirkung desselben auf *p*-Methoxyphenylmagnesiumbromid. E. Späth und Ph. Sobel. 81.
- Dimethyl-2-Amidofluoren:** Darst. u. Eigensch. desselben. O. Gerhardt. 208 bis 209.
- 4-Dimethylamidoisophtalsäure:** Über die Veresterung derselben. Smodlaka N. 115—124.
- 4-Dimethylamido-*i*-phtal-1-methylestersäure:** Darst. u. Eigenschaften (115—116). Destillation des Silbersalzes unter Bildung von *p*-Dimethylaminobenzoessäuremethylester (123—124). Smodlaka N.
- 4-Dimethylamido-*i*-phtal-3-methylestersäure:** Darst. u. Eigensch. (116). Bildung derselben aus der freien Säure, Jodmethyl u. Kali (121) und bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Disilbersalz der Säure (121—122). Destillation des Silbersalzes derselben (124). Smodlaka N.
- 4-Dimethylamido-*i*-phtalsäuredimethylester:** Verseifung derselben mittels Methylalkohol u. Kali zu 4-Dimethylamino-*i*-phtal-3-methylestersäure (119). Verseifung desselben mittels Methylalkohol und HCl zur 3-Estersäure (119—120). Verseifung derselben mittels Wasser oder wässriger Salzsäure zur 1-Estersäure (120). Smodlaka N.
- Dimethylamin:** Einwirkung desselben auf α [*p*-Methoxyphenyl], α -äthoxy- β -chloräthan unter Bildung von α [*p*-Methoxyphenyl], α -äthoxy- β -dimethylaminoäthan. E. Späth u. Ph. Sobel. 83—84.
- Einwirkung desselben auf α [*p*-Oxyphenyl], β -bromäthan unter Bildung von Hordenin. E. Späth u. Ph. Sobel. 87.
- Dimethylketazin:** Einwirkung desselben auf Bromalhydrat und Chloralhydrat unter Bildung von Bromalacetonhydrazon u. Chloralacetonhydrazon. G. Knöpfer. 463 u. f.
- Dimethylmalonsäureathylester:** Alkalische u. saure Verseifung desselben. A. Skrabal u. E. Singer. 370 n. f.
- 2-, 4-Dinitro-1-aminoanthrachinon:** Darst. derselben aus 2, 4-Dinitro-1-nitraminoanthrachinon u. Umwandlung in 1, 2, 4-Triaminoanthrachinon. E. Terres. 607 u. f.
- o*- u. *m*-Dinitrobenzol:** Binäre Systeme derselben mit *m*-Amidophenol. R. Kremann, E. Lupfer u. O. Zawodsky. 533 u. f.
- Dinitro-1, 5-diaminoanthrachinon:** Darst. aus Dinitro-1, 5-dinitraminoanthrachinon u. Überführung in Tetraminoanthrachinon (Stellung der Nitrogruppen unbekannt). E. Terres. 611 u. f.
- Dinitro-1, 5-dinitraminoanthrachinon:** Darst. desselben aus 1, 5-Diaminoanthrachinon. (Stellung der Nitrogruppen unbekannt) u. Überführung in Dinitro-1, 5-diaminoanthrachinon. E. Terres. 609 u. f.
- 2, 4-Dinitro-1-nitraminoanthrachinon:** Darst. desselben aus 1-Aminoanthrachinon u. Umwandlung in 2, 4-Dinitro-1-Aminoanthrachinon. E. Terres. 605 u. f.
- 1, 2, 4-Dinitrophenol:** Binäres System desselben mit Carbazol. R. Kremann und F. Slovak. 38—39.
- Binäres System desselben mit Benzophenon. R. Kremann u. H. Marktl. 62—63.

1, 2, 4-Dinitrophenol: Binäres System desselben mit Acetophenon. R. Kremann u. H. Marktl. 71—72.

— Binäre Systeme desselben mit den drei isomeren Phenylendiaminen. R. Kremann u. O. Zawodsky. 544 u. f.

1, 2, 4-Dinitrotoluol: Binäre Systeme desselben mit *m*-Amidophenol. R. Kremann, E. Lupfer u. O. Zawodsky. 536 u. f.

Diphenylmethan: Binäre Systeme desselben mit den beiden Naphtylaminen, *p*-Phenylendiamin, den beiden Naphtolen, den drei Dioxybenzolen, Pyrogallol, *m*- u. *p*-Nitrophenol u. Pikrinsäure. R. Kremann u. J. Fritsch. 634 u. f.

1, 5-Diphtaloyl-diamino anthrachinon: Bildung desselben aus Phtalsäureanhydrid u. 1, 5 Diaminoanthrachinon. H. Lieb u. G. Schwarzer. 579 u. f.

Diphtaloyl-*p*-phenylendiamin (*p*-Phenylendiphtalimid: Bildung desselben aus *p*-Phenylendiamin u. Phtalsäureanhydrid u. Reduktion desselben. H. Lieb u. G. Schwarzer. 580 u. f.

E.

Ephedrin u. *d*, *l*-Ephedrin: Synthesen derselben. E. Späth u. R. Göhring 319—338.

F.

Fumar-Maleinsäure, Gleichgewicht: Über die Lage desselben in der durchdringenden Radiumstrahlung. A. Kailan. 305—307.

G.

Gerbsäure: Gewinnung einer solchen aus den Lignosulfosäuren. M. Hönig und Fuchs W. 215—222.

Glutarsäuremethylester u. Glutarsäureäthylester: Alkalische Verseifung derselben. A. Skrabal u. E. Singer. 360 u. f.

Gold: Mikrochemischer Nachweis desselben. E. Bayer. 236, u. f.

Goldsalz des *d*-Pseudoephedrins: Eigensch. desselben. E. Späth u. R. Göhring. 332.

Goldsalz des *d*, *l*-Pseudoephedrins: Darst. u. Eigensch. desselben. E. Späth u. R. Göhring. 330.

Goldsalz des *l*-Pseudoephedrins: Eigensch. desselben. E. Späth u. R. Göhring. 333.

Graphit: Versuche über das Erweichen desselben. J. Gmachi-Pamer. 474 u. f.

H.

Harnstoff: Über die Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlung und von ultravioletttem Lichte auf wässrige Lösungen. A. Kailan. 307—309.

Hordenin: Synthese desselben mittels *p*-Methoxyzimtsäure. E. Späth u. Ph. Sobel. 88 u. f.

β-Hydrindonketazin: Darst. u. Eigensch. desselben. O. Gerhardt. 204—205.

Hydrochinon: Binäres System desselben und Akridin. R. Kremann u. F. Slovak 16—17.

— Binäres System desselben mit Carbazol. R. Kremann u. F. Slovak. 31.

— Binäres System desselben mit Acetophenon. R. Kremann u. H. Marktl. 56—57.

— Binäre Systeme desselben mit *m*-Amidophenol. R. Kremann, E. Lupfer und O. Zawodsky. 524 u. f.

— Binäre Systeme desselben mit Diphenylmethan. R. Kremann u. J. Fritsch. 646 u. f.

I.

Isovanillinsäureäthylester: Darst. u. Eigensch. desselben. E. Späth. 300 u. f.

J.

Jod-Ionen-Katalyse des Wasserstoffsperoxyds. E. Abel. 405—421.

K.

Ketazine: Über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbe derselben. O. Gerhardt. 199—213.

Kohlenstoff: Versuche über das Erweichen desselben. J. Gmachl-Pamer. 467 u. f.

L.

Lactarinsäure: Nachweis des Vorkommens derselben in *Lactarius rufus* Scopol. (443 u. f.), *Lactarius pallidus* Pers. (446 u. f.). J. Zellner.

Lactarius pallidus Pers: Nachweis, daß dieser Pilz Lactarinsäure, wenig ergosterinartige Stoffe, Harzsäuren, Viscosin und Mycetid neben anderen Stoffen enthält. J. Zellner. 446—449.

Lactarius rufus Scopol.: Nachweis, daß derselbe Lactarinsäure, flüssige Fettsäuren und einen ergosterinartigen Körper neben Mannit und anderen Körpern enthält. J. Zellner. 443—446.

Laudanin: Ermittlung der Stellung der Hydroxylgruppe im Molekül desselben. E. Späth. 297—304.

Lignosulfosäuren: Gewinnung einer Gerbsäure aus denselben. M. König und W. Fuchs. 215—222.

Loturin: Feststellung der Identität mit Aribin und Harman. E. Späth. 401—403.

Lubanolbenzoat: Zur Kenntnis von Harzbestandteilen. 7. Mitteilung: Über dasselbe aus Siambenzoeharz I. 423—441. Isolierung desselben aus Siambenzoemandeln. 429—431. Verseifung und Oxydation desselben. 433 u. f. A. Zinke u. J. Dzrimal.

Lubanolbenzoatdibromid: Darst. und Eigensch. desselben. A. Zinke u. J. Dzrimal. 431.

Lubanol-dibenzoat: Darst. aus Lubanolbenzoat und Überführung desselben Lubanol-dibenzoatdibromid. A. Zinke u. J. Dzrimal. 432 u. f.

Lubanol-dibenzoatdibromid: Darst. und Eigensch. desselben. A. Zinke u. J. Dzrimal. 433.

M.

Malonsäureester (Malonsäuremethylester und Malonsäureäthylester): Alkalische Verseifung desselben. A. Skrabal u. E. Singer. 344 u. f.

Mangan: Oxydimetrische Bestimmung desselben in flußsaurer Lösung. J. Holluta u. J. Obrist. 555—571.

1-Methoxynaphtalinphtaloylsäure: Bildung derselben aus 1-Methoxynaphtalin und Phtalsäureanhydrid. R. Scholl, Ch. Seer u. A. Zinke. 596 u. f.

α [p-Methoxyphenyl], α -äthoxy- β -chloräthylen: Bildung desselben aus p-Methoxyphenylmagnesiumbromid und 1,2-Dichloräther. E. Späth u. Ph. Sobel. 81 u. f.

α [p-Methoxyphenyl], α -äthoxy, β -dimethylaminoäthan: Bildung desselben aus α [p-Methoxyphenyl], α -äthoxy, β -Chloräthan und Dimethylamin. E. Späth u. Ph. Sobel. 84.

p-Methoxyphenylazetylen: Bildung desselben an α [p-Methoxyphenyl], β -bromäthylen und Umwandlung in α [p-Methoxyphenyl], β -methoxyäthylen. E. Späth u. Ph. Sobel. 88—90.

α [p-Methoxyphenyl], β -bromäthylen: Darst. desselben aus p-Methoxyzimtsäure und Überführung desselben in ein Gemenge von α [Methoxyphenyl], β -methoxyäthylen und p-Methoxyphenylacetylen mittels Natriummethylat. E. Späth u. Ph. Sobel. 88 u. 89.

α [p-Methoxyphenyl], β -chloräthylen: Bildung desselben aus α [p-Methoxyphenyl], α -äthoxy, β -chloräthan. E. Späth u. Ph. Sobel. 82.

p-Methoxyphenylmagnesiumbromid: Einwirkung desselben auf 1,2-Dichloräther. E. Späth u. Ph. Sobel. 81.

- α [*p*-Methoxyphenyl], β -methoxyäthan:** Bildung desselben aus Anisylbromid und Brommethyläther durch Einwirkung von Natrium. E. Späth u. Ph. Sobel. 85 u. f.
- Einwirkung von HBr auf dasselbe unter Bildung von α [*p*-Oxyphenyl], β -bromäthan. E. Späth u. Ph. Sobel. 86 u. 87.
- α [*p*-Methoxyphenyl], β -methoxyäthylen:** Bildung desselben aus α [*p*-Methoxyphenyl], β -bromäthylen und Überführung in α [*p*-Methoxyphenyl], β -methoxyäthan. E. Späth u. Ph. Sobel. 88—90.
- p*-Methoxyzimtsäure:** Überführung derselben in α [*p*-Methoxyphenyl], β -Chloräthylen. E. Späth u. Ph. Sobel. 82 u. 83.
- Überführung derselben in α [*p*-Methoxyphenyl], β -bromäthylen. E. Späth u. Ph. Sobel. 88.
- Methyläthylketazin:** Einwirkung desselben auf Chloralhydrat und Bromalhydrat unter Bildung von Chloralmethyläthylketonhydrazon und Bromalmethyläthylketonhydrazon. G. Knöpfer. 465 u. 466.
- Bz-4-Methyl-Bz-3-amido-1, 2-benzanthrachinon:** Überführung desselben in Bz-4-Methyl-Bz-3-Chlor-1, 2-benzanthrachinon. R. Scholl, Ch. Seer u. A. Zinke. 593.
- 4-Methylamido-*i*-phtal-3-methylestersäure:** Darst. und Eigensch. 143. Bildung bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Silbersalz. 148 u. 149. Bildung bei der Halbverseifung des Dimethylesters. 149—152. J. Taub.
- 4-Methylamido-*i*-phtal-1-methylestersäure:** Darst. u. Eigensch. 142. Bildung bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz 147 u. 148. Bildung bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Silbersalz. 148 u. 149. Bildung bei der Halbverseifung des Dimethylesters. 149—152. J. Taub.
- 4-Methylamido-*i*-phtalsäure:** Über die Veresterung derselben. 139—152. Darst. derselben. 139 u. 140. Eigenschaften. 141. Saures Kalisalz. 143 u. 144. Silbersalz. 144. Veresterung 1. mit methylalkoholischer Salzsäure, 144, 2. mit Schwefelsäure, 145, 3. mit Methylalkohol ohne Mineralsäure. (Bildung eines blauvioletten Farbstoffes.) J. Taub.
- 4-Methylamido-*i*-phtalsäuredimethylester:** Eigenschaften. 141 u. 142. Darst. 142. Halbverseifung desselben. 149—152. J. Taub.
- Bz-4-Methyl-1, 2-benzanthrachinon:** Darst. aus Bz-4-Methyl-Bz-3-chlor-benzanthrachinon und Abbau desselben zur Anthrachinon 1, 2-dicarbonsäure. R. Scholl, Ch. Seer u. A. Zinke. 594.
- Methylbenzanthrachinon:** Mit unbekannter Stellung der Substituenden. R. Scholl, Ch. Seer u. A. Zinke. 595.
- Bz-4-Methyl-Bz-3-chlor-1, 2-benzanthrachinon:** Darst. derselben aus 1-Methyl-2-chlor-6-naphtalinphtalylsäure und Bz-4-Methyl-Bz-3-Amino-1, 2-benzanthrachinon, Übertragen in Bz-4-Methyl-1, 2-benzanthrachinon. R. Scholl, Ch. Seer u. A. Zinke. 592 u. f.
- 1-Methyl-2-chlornaphtalin:** Darst. aus 1-Methyl-2-naphtylaminchlorhydrat. R. Scholl, Ch. Seer u. A. Zinke. 589 u. 590.
- 1-Methyl-2-Chlor-naphtalin-6-phtalylsäure:** Darst. derselben aus 1-Methyl-2-chlornaphtalin und Phtalsäureanhydrid. R. Scholl, Ch. Seer u. A. Zinke. 591.
- Methylmalonsäuremethylester und -äthylester:** Alkalische und saure Verseifung derselben. A. Skrabal u. E. Singer. 366 u. f.
- 2-Methyl-3-Phenyl-4-Keto-3, 4-dihydrochinazolin-6, 2', 4'-tricarbonsäureester:** Darst. des Methylesters aus der freien Säure. J. Taub. 140 u. 141.
- Mikroanalyse:** Zwei Methoden, die das Mitwägen des Fällungsgefäßes gestatten. E. Gartner. 477—498.

N.

- α -Naphtol:** Binäres System desselben und Akridin. R. Kremann u. F. Slovak. 14—15.
- Binäres System desselben mit Carbazol. R. Kremann u. F. Slovak. 26.
- Binäres System desselben mit Acetophenon. R. Kremann u. H. Marktl. 49—50.

- β -Naphthol:** Binäres System desselben und Akridin. R. Kremann u. F. Slovak. 11—12.
- Binäres System desselben mit Carbazol. R. Kremann u. F. Slovak. 27.
 - Binäres System desselben mit Acetophenon. R. Kremann u. H. Marktl. 50—51.
- α - und β -Naphthol:** Binäre Systeme derselben mit Anilin, *m*-Amidophenol u. *p*-Amidophenol. R. Kremann, E. Lupfer u. O. Zawodsky. 510 u. f.
- Binäre Systeme derselben mit Diphenylmethan. R. Kremann u. J. Fritsch. 640 u. f.
- α -Naphthylamin:** Binäre Systeme desselben mit *m*-Aminophenol. R. Kremann und H. Hohl. 620.
- β -Naphthylamin:** Binäre Systeme desselben mit *m*-Aminophenol. R. Kremann und H. Hohl. 621 u. f.
- α - und β -Naphthylamin:** Binäre Systeme derselben mit Diphenylmethan. R. Kremann u. J. Fritsch. 634 u. f.
- 1-, 2-Naphthylendiamin:** Einwirkung desselben auf Phtalsäureanhydrid unter von *o*-Phenylendi-1, 2-naphtimidazol. H. Lieb u. G. Schwarzer. 577 u. f.
- 1-Naphthylphenylmethan-2-carbonsäure:** Darst. derselben aus, 1-Naphthylphenylketon-2-carbonsäure und Überführung in ein Nitroderivat. R. Scholl, Ch. Seer u. A. Zinke. 601 u. f.
- Natriumchlorat:** Beeinflussung der Löslichkeit desselben durch Natriumchlorid. J. Billiter. 287—295.
- Natriumchlorid:** Beeinflussung der Löslichkeit von Natriumchlorat durch dasselbe. J. Billiter. 287—295.
- 2-Nitrofluorenonhydrazon:** Darst. u. Eigensch. desselben. O. Gerhardt. 205—206.
- 2-Nitrofluorenonketazin:** Darst. u. Eigensch. desselben. O. Gerhardt. 206—207.
- Nitro-1-methyl-2-Chlornaphtalin:** Darst. aus 1 Methyl-2-chlor-naphtalin. Stellung der Nitrogruppe unbekannt. $F = 133-134^\circ$ isomeres $F 70-80^\circ$ R. Scholl, Ch. Seer u. A. Zinke. 590.
- Nitro-1-naphthylphenylmethan-2'-carbonsäure:** Bildung durch Nitrierung von 1-naphthylphenylmethan-2-carbonsäure. R. Scholl, Ch. Seer u. A. Zinke. 602.
- Nitro-1-nitramino-anthrachinon** (mit unbekannter Stellung der Nitrogruppe): Darst. desselben aus 1-Amino-anthrachinon und Bildung des Natriumsalzes. E. Terres. 604 u. f.
- o*-Nitrophenol:** Binäres System desselben mit Carbazol. R. Kremann u. F. Slovak. 35.
- Binäres System desselben mit Acetophenon. R. Kremann u. H. Marktl. 67.
- m*-Nitrophenol:** Binäres System desselben mit Carbazol. R. Kremann und F. Slovak. 36.
- Binäres System desselben mit Acetophenon. R. Kremann u. H. Marktl. 68—69.
- p*-Nitrophenol:** Binäres System desselben mit Carbazol. R. Kremann und F. Slovak. 37.
- Binäres System desselben mit Acetophenon. R. Kremann u. H. Marktl. 69—71.
- o*-, *m*- und *p*-Nitrophenol:** Binäre Systeme derselben mit *m*-Amidophenol. R. Kremann, E. Lupfer u. O. Zawodsky. 529 u. f.
- m*- und *p*-Nitrophenol:** Binäre Systeme derselben mit Diphenylmethan. R. Kremann u. J. Fritsch. 650—651.
- 4-Nitro-*i*-phtal-1-methylestersäure:** Eigensch. 159. Bildung bei der Veresterung der freien Säure. 159—160 u. 161. Reduktion derselben mit Zinn und Salzsäure zur 4-Amino-*i*-phtalsäure und Estersäure. Ph. Axer. 163—164.
- 4-Nitro-*i*-phtal-3-methylestersäure:** Eigensch. 159. Bildung bei der Halbverseifung des Neutralesters. 161—162. Reduktion derselben mit Zinn und Salzsäure zur Aminosäure und Estersäure. Ph. Axer. 164—165.
- 4-Nitro-*i*-phtalsäure:** Darst. derselben 154. Eigensch. 155. Darst. des sauren Kalisalzes. 157. Neutrales Silbersalz. 157—158. Veresterung derselben. 159—163. Ph. Axer.

4-Nitro-*i*-phtalsäuredimethylester: Eigensch. 158. Bildung bei der Veresterung der freien Säure. 159—161. Halbverseifung desselben. 161. Bildung bei der Einwirkung von Jodmethyl auf die Säure und Silberoxyd und auf das neutrale Silbersalz. 162—163. Reduktion desselben mit Zinn und Salzsäure zum Aminoester. 165. Ph. Axer.

6-Nitro-*m*-toluylsäure: Bildung bei der Oxydation des 4-Nitro-*m*-xyols u. Eigensch. Oxydation zu 4-Nitroisophtalsäure. Ph. Axer. 155—156.

O.

Oxalsäureester (Oxalsäuremethylhalbester): Alkalische Verseifung desselben. A. Skrabal u. E. Singer. 342 u. f.

2-Oxyfluorenonhydrazon: Darst. u. Eigensch. desselben. O. Gerhardt. 209.

2-Oxyfluorenonketazin: Darst. u. Eigensch. desselben. O. Gerhardt. 209—210.

1-Oxynaphtalinphtaloylsäure: Bildung derselben aus 1-Methoxynaphtalin und Phtalsäureanhydrid. R. Scholl, Ch. Seer u. A. Zinke. 596 u. f.

α [*p*-Oxyphenyl], β -bromäthan: Bildung desselben aus α [*p*-Methoxyphenyl], β -methoxyäthan und HBr E. Späth u. Ph. Sobel. 86—87.

— Einwirkung von Dimethylamin auf dasselbe unter Bildung von Hordenin. E. Späth u. Ph. Sobel. 87.

P.

Permangansäure: Kinetische Untersuchung der Einwirkung derselben auf salpetrige Säure. A. Kurtenacker. 108 u. f.

Platindoppelsalz des α [*p*-Methoxyphenyl], α -äthoxy- β -dimethylaminoäthan zus. E. Späth u. Ph. Sobel. 84.

Phenol: Binäres System desselben und Akridin. R. Kremann u. F. Slovak. 10—11.

— Binäres System desselben mit Acetophenon. R. Kremann und H. Marktl. 60—61.

— Binäre Systeme desselben mit *m*-Amidophenol und *p*-Amidophenol. R. Kremann, E. Lupfer u. O. Zawodsky. 507 u. 539.

Phenyläthylketon: Bildung bei der Einwirkung von Methylamin auf 1-Phenyl, 1-methoxy, 2-brompropan. E. Späth u. R. Göhring. 337—338.

Phenylanthrachinon-imidazol-*o*-carbonsaures Natrium: Bildung desselben bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf 1, 2-Di-aminoanthrachinon. H. Lieb u. G. Schwarzer. 579.

***o*-, *m*- und *p*-Phenylendiamin:** Binäre Systeme derselben mit 1, 2, 4-Dinitrophenol. R. Kremann u. O. Zawodsky. 544 u. f.

***p*-Phenylendiamin:** Einwirkung desselben auf Phtalsäureanhydrid unter Bildung von Diphtaloyl-*p*-phenylendiamin und *p*-Amidophtalanil. H. Lieb und G. Schwarzer. 580 u. f.

— Binäre Systeme desselben mit Diphenylmethan. R. Kremann u. J. Fritsch. 636 u. f.

***o*-, *m*-, *p*-Phenylendiamin:** Binäre Systeme derselben mit *m*-Aminophenol. R. Kremann u. H. Hohl. 625 u. f.

***o*-Phenylendi-1, 2-napht-imidazol:** Bildung desselben aus 1, 2-Naphtylendiamin und Phtalsäureanhydrid. H. Lieb u. G. Schwarzer. 577 u. f.

1-Phenyl, 1-methoxy, 2-brompropan: Darst. aus Phenylmagnesiumbromid und 1, 2 Dibrom-1-methoxypropan. E. Späth u. R. Göhring. 325—327.

1-Phenyl, 1-methoxy, 2-methylaminopropan: Darst. desselben aus 1-Phenyl-1-methoxy, 2-brompropan und Methylamin. E. Späth u. R. Göhring. 327—328.

Phtaloyl 1, 5-diaminoanthrachinon: Bildung desselben aus Phtalsäureanhydrid und 1, 5-Diaminoanthrachinon. H. Lieb u. G. Schwarzer. 580.

Phtalsäureanhydrid: Einwirkung desselben auf 1, 2-Naphtylendiamin, 1, 2-Diaminoanthrachinon, 1, 5-Diaminoanthrachinon und *p*-Phenylendiamin. H. Lieb und G. Schwarzer. 577 u. f.

Pikrinsäure: Binäres System derselben mit Carbazol. R. Kremann u. F. Slovak. 39—42.

Pikrinsäure: Binäres System derselben mit Benzophenon. R. Kremann u. H. Marktl. 64—65.

— Binäres System derselben mit Acetophenon. R. Kremann u. H. Marktl. 73—74.

— Binäre Systeme derselben mit Diphenylmethan. R. Kremann u. J. Fritsch. 652—653.

Piperonalaldazin: Darst. u. Eigensch. desselben. O. Gerhardt. 210.

Polyporus hispidus Fr.: Nachweis, daß dieser Pilz Harz, ergosterinartige Stoffe, Traubenzucker, Cholin und ein Phlobaphen neben anderen Stoffen enthält. J. Zellner. 449—553.

Pseudoephedrin und *d*, *l*-Pseudoephedrin: Synthesen derselben. E. Späth und R. Göhring. 319—338.

***d*-Pseudoephedrin, *l*-bitartrat:** Darst. u. Eigensch. desselben. E. Späth und R. Göhring. 331.

***l*-Pseudoephedrin, *d*-bitartrat:** Darst. u. Eigensch. desselben. E. Späth und R. Göhring. 330.

***l*-Pseudoephedrinphenylthioharnstoff:** Eigensch. desselben. E. Späth und R. Göhring. 333.

***d*-Pseudoephedrinphenylthioharnstoff:** Eigensch. desselben. E. Späth u. R. Göhring. 332.

Pyridincarbonsäuren: Über die Affinitätskonstanten und Veresterung derselben. Besprechung der bisherigen Untersuchungsergebnisse. R. Wegscheider. 185—198.

Pyrogallol: Binäres System desselben mit Carbazol. R. Kremann u. F. Slovak. 32—33.

— Binäres System desselben mit Acetophenon. R. Kremann u. H. Marktl. 58.

— Binäre Systeme desselben mit *m*-Amidophenol. R. Kremann, E. Lupfer u. O. Zawodsky. 526 u. f.

— Binäre Systeme desselben mit Diphenylmethan. R. Kremann u. J. Fritsch. 648 u. f.

R.

Resorcin: Binäres System desselben und Akridin. R. Kremann u. F. Slovak. 18—19.

— Binäres System desselben mit Carbazol. R. Kremann u. F. Slovak. 30.

— Binäres System desselben mit Acetophenon. R. Kremann und H. Marktl. 44—55.

— Binäre Systeme desselben mit *m*-Amidophenol und *p*-Amidophenol. R. Kremann, E. Lupfer u. O. Zawodsky. 522 u. 542.

— Binäre Systeme desselben mit Diphenylmethan. R. Kremann u. J. Fritsch. 644 u. f.

Rubidium(Cäsium)-Silber-Goldverbindung: Bemerkungen zur Arbeit von E. Bayer über diesen Gegenstand. Fr. Emich. 243—252.

Rubidium-Silber-Goldverbindung: Versuche zur Reindarstellung derselben und ihre Verwendung zum mikrochemischen Nachweis von Gold, Silber. Rubidium. E. Bayer. 223—241.

S.

Säure $C_{27}H_{40}O_4$: Darst. aus *d*-Siaresinolsäure: Krystallographische Konstanten derselben. A. Zinke u. J. Dzrimal. 438—439.

— Darst. aus der Sumaresinolsäure. Krystallographische Konstanten derselben. A. Zinke u. Dzrimal. 440—441.

Salpetrige Säure: Kinetische Untersuchung von Reaktionen derselben, insbesondere mit Halogensäurestoffsäuren (Chlorsäure, Chromsäure, Permangansäure). A. Kurtenacker. 91—113.

Sebacinsäuremethylester: Alkalische Verseifung desselben. A. Skrabal und E. Singer. 364 u. f.

Semioxamazid: Einwirkung desselben auf Chloral unter Bildung von Chloral-semioscamazon. G. Knöpfer. 462—463.

Silber: Mikrochemischer Nachweis desselben. E. Bayer. 237 u. f.

Sinapin: Rynthese desselben. E. Späth. 271—285.

Sinapinjodikt: Darst. und Eigensch. desselben. E. Späth. 283 u. f.

Sinapinrhodamid: Darst. und Eigensch. desselben. E. Späth. 284.

Sinapinsäure: Darst. aus Carbäthoxysinapinsäure. E. Späth. 279—280.

Sinapinsäuredimethylaminoäthylester: Darst. und Eigensch. desselben. E. Späth. 282—283.

d-Siaresinolessigsäure: Krystallographische Konstanten derselben. A. Zinke und J. Dzimal. 437—438.

Suberinsäuremethylester: Alkalische Verseifung desselben. A. Skrabal und E. Singer. 362 u. f.

Syringa aldehyd: Darst. desselben aus Carbäthoxysyringaaldehyd. E. Späth. 278.

T.

Tetramethyldiamidobenzophenon-Benzilketazin: Darst. und Eigensch. desselben. O. Gerhardt. 211.

1, 5, 7, 8-Tetraminoanthrachinon (Stellung von zwei Aminogruppen unbekannt): Darst. desselben aus Dinitro-1, 5-diaminoanthrachinon. E. Terres. 612.

p-Toluidin: Binäres System desselben mit β -Naphthol. R. Kremann, E. Lupfer u. O. Zawodsky. 508 u. f.

— Binäre Systeme desselben mit *m*- und *p*-Aminophenol. R. Kremann und H. Hohl. 617 u. 630.

1, 2, 4-Triaminoanthrachinon: Darst. desselben aus 2, 4-Dimtra-1-aminoanthrachinon und Bildung eines Azins mit Phenanthrenchinon. E. Terres. 608 u. f.

W.

Wasserstoffsuperoxyd: Jod-Ionen-Katalyse desselben. E. Abel. 405—421.

Formelregister.

C₄-Gruppe.

$C_4H_8OBr_2$	1, 2-Dibrom, 1-methoxypropan
$C_4H_4O_2N_2Cl_3$	Chloralsemioxamazon

C₅-Gruppe.

$C_5H_9ON_2Cl_3$	Chloralacetonhydrazon
$C_5H_9ON_2Br_3$	Bromalacetonhydrazon

C₆-Gruppe.

$C_6H_{11}NO_2Cl_3$	Chloralmethyläthylketonhydrazon
$C_6H_{11}ON_2Br_3$	Bromaläthylmethylketonhydrazon

C₈-Gruppe.

$C_8H_5O_6N$	4-Nitro- <i>i</i> -phtalsäure
$C_8H_7O_4N$	4-Nitro- <i>m</i> -toluylsäure
$C_8H_7O_4N$	6-Nitro- <i>m</i> -toluylsäure
C_8H_9OBr	α -[<i>p</i> -Oxyphenyl]- β -bromäthan

C₉-Gruppe.

C_9H_8O	<i>p</i> -Methoxyphenylacetylen.
$C_9H_{10}O_4$	Syringaaldehyd
$C_9H_7O_6N$	4-Nitro- <i>i</i> -phtal-3-methylestersäure
$C_9H_7O_6N$	4-Nitro- <i>i</i> -phtal-1-methylestersäure
C_9H_9OCl	α -[<i>p</i> -Methoxyphenyl]- β -chloräthylen
$C_9H_9O_4N$	4-Methylamino- <i>i</i> -phtalsäure
$C_9H_9O_4N$	4-Amino- <i>i</i> -phtal-3-methylestersäure.
$C_9H_7ON_2Cl_3$	Körper entstanden durch Einwirkung von Benzalazin auf Chloralhydrat
$C_9H_8ON_2Cl_2$	Körper entstanden durch Reduktion von $C_9H_7ON_2Cl_3$
$C_9H_8ON_2Br$	Verbindung erhalten durch Reduktion des Einwirkungsproduktes von Bromalhydrat auf Benzalazin

C₁₀-Gruppe.

$C_{10}H_{12}O_2$	α -[<i>p</i> -Methoxyphenyl]- β -methoxyäthylen
$C_{10}H_{12}O_4$	Isovanillinsäureäthylester. (4-Methoxy-3-oxybenzoesäureäthylester)
$C_{10}H_{12}O_4$	Äthylisovanillinsäure (4-Methoxy, 3-äthoxybenzoesäure)
$C_{10}H_{14}O_2$	α -[<i>p</i> -Methoxyphenyl]- β -methoxyäthan
$C_{10}H_7O_4N$	Anhydro-4-azetamino- <i>i</i> -phtalsäure
$C_{10}H_9O_5N$	4-Azetamino- <i>i</i> -phtalsäure
$C_{10}H_9O_6N$	4-Nitro- <i>i</i> -phtalsäuredimethylester
$C_{10}H_{11}O_4N$	4-Dimethylaminoisophtalsäure
$C_{10}H_{11}O_4N$	4-Methylamino- <i>i</i> -phtal-3-methylestersäure
$C_{10}H_{11}O_4N$	4-Methylamino- <i>i</i> -phtal-1-Methylestersäure

$C_{10}H_{13}OBr$
 $C_{10}H_{15}ON$
 $C_{10}H_{15}ON$

1-Phenyl, 1-methoxy, 2-bromopropan
 Pseudoephedrin und Ephedrin
 Hordenin

C_{11} -Gruppe.

$C_{11}H_9Cl$
 $C_{11}H_{12}O_5$
 $C_{11}H_{12}O_6$
 $C_{11}H_{12}O_6$

1-Methyl-2-chlornaphtalin
 Sinapinsäure
 Carbäthoxyvanillinsäure (4-Carbäthoxy-3-methoxybenzoesäure)
 Carbäthoxyisovanillinsäure (3-Carbäthoxy, 4-methoxybenzoesäure)

$C_{11}H_8O_2NCI$
 $C_{11}H_9O_4N$
 $C_{11}H_{11}O_5N$
 $C_{11}H_{11}O_5N$
 $C_{11}H_{13}O_4N$
 $C_{11}H_{13}O_4N$
 $C_{11}H_{13}O_4N$
 $C_{11}H_{15}O_2Cl$
 $C_{11}H_{17}ON$

Nitro-1-methyl-2-Chlornaphtalin
 Anhydro-4-azetamin-*i*-phtalsäuremethylester
 4-Azetamino-*i*-phtal-1-methylestersäure
 4-Azetamino-*i*-phtal-3-methylestersäure
 4-Dimethylaminoisophtal-1-methylestersäure
 4-Dimethylamino-*i*-phtal-3-methylestersäure
 4-Methylamino-*i*-phtalsäuredimethylester
 α -[*p*-Methoxyphenyl]- α -äthoxy- β -chloräthan
 1-Phenyl, 1-methoxy, 2-methylaminopropan

C_{12} -Gruppe.

$C_{12}H_{10}N_2$
 $C_{12}H_{14}O_6$
 $C_{12}H_{16}O_4$

Loturin
 Carbäthoxysyringaaldehyd
 4-Methoxy, 3-Äthoxybenzoesäureäthylester (Äthylisovanillinsäure-äthylester)

$C_{12}H_{15}O_4N$
 $C_{12}H_{12}ON_2Cl_2$

4-Dimethylamino-*i*-phtalsäuredimethylester
 Verbindung erhalten durch Einwirkung von KOH auf die Verbindung $C_{12}H_{13}ON_2Cl_3$

$C_{12}H_{13}ON_2Cl_3$

Verbindung erhalten durch Einwirkung von Cuminolazin auf Chloralhydrat

C_{13} -Gruppe.

$C_{13}H_{11}N_3$
 $C_{13}H_{14}O_6$
 $C_{13}H_9O_2N_3$
 $C_{13}H_{10}ON_2$
 $C_{13}H_{21}O_2N$

2-Aminofluorenonhydrazon
 Azetylsinapinsäure
 2-Nitrofluorenonhydrazon
 2-Oxyfluorenonhydrazon
 α -[*p*-Methoxyphenyl]- α -äthoxy- β -dimethylaminoäthan

C_{14} -Gruppe.

$C_{14}H_{16}O_7$
 $C_{14}H_6O_{10}N_6$

4-Carbäthoxy-3, 5-Dimethoxyzimtsäure (Carbäthoxysinapinsäure)
 Dinitro-1, 5 dinitraminoanthrachinon (Stellung der Nitrogruppen unbekannt)

$C_{14}H_7O_6N_3$

Nitro-1-nitraminoanthrachinon (Stellung der Nitrogruppe unbekannt)

$C_{14}H_7O_6N_3$

2-4-Dinitro-1-aminoanthrachinon

$C_{14}H_8O_6N_4$

Dinitro-1, 5-diaminoanthrachinon (Stellung der Nitrogruppen unbekannt)

$C_{14}H_{10}O_2N_2$

p-Amidophtalanil

$C_{14}H_{11}O_2N_3$

1, 2, 4-Triaminoanthrachinon

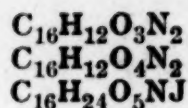
$C_{14}H_{12}O_2N_4$

1, 4, ?, ?-Tetraminoanthrachinon (Stellung zweier aminogruppen unbekannt)

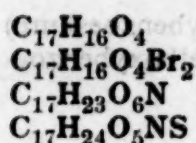
C_{15} -Gruppe.

$C_{15}H_{16}O_9$
 $C_{15}H_{11}O_2N$
 $C_{15}H_{13}ON$
 $C_{15}H_{13}O_3N$
 $C_{15}H_{21}O_5N$

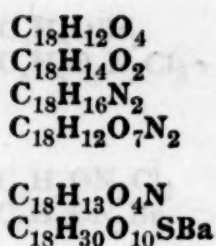
4-Carbäthoxy-3, 5-Dimethoxybenzalmalonsäure
 Azetyl-2-Aminofluorenon
 Dimethyl-2-Aminofluorenon
 Azetyl-2-Aminofluorenonhydrazon
 Sinapinsäure-dimethylaminoäthylester

C₁₆-Gruppe.

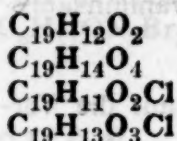
p-Acetylamidophtalanil
Piperonalaldazin
Sinapinjodid

C₁₇-Gruppe.

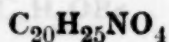
Lubanolbenzoat
Lubanolbenzoatdibromid
Azetylsinapinsäure-dimethylaminoäthylester
Sinapinrhodanid

C₁₈-Gruppe.

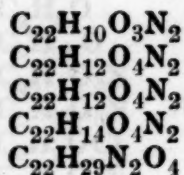
1-Oxynaphtalinphtaloylsäure
1-Naphtylphenylmethan-2-carbonsäure
β-Hydrindonketazin
2-Methyl-3-phenyl-4-Keto-3, 4 dihydrochinazolin-6, 2', 4'-tri-carbonsäure
Nitro-1-naphtylphenylmethan-2'-carbonsäure
Substanz gewonnen aus den Lignosulfosäuren

C₁₉-Gruppe.

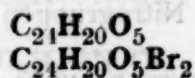
Bz-4-Methyl-1, 2-benzanthrachinon
1-Methoxynaphtalinphtaloylsäure
Bz-4-Methyl-Bz-3-chlor-1, 2-benzanthrachinon
1-Methyl-2-chlor-naphtalin-6-phtaloylsäure

C₂₀-Gruppe.

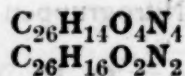
Laudanin

C₂₂-Gruppe.

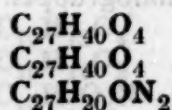
Benzoylen-anthrachinonimidazol
Diphtaloyl-*p*-phenylendiamin
Phtaloyl-1, 5-Diaminoanthrachinon
Reduktionsprodukt aus Diphtaloyl-*p*-phenylendiamin
Äthyllaudanin

C₂₄-Gruppe.

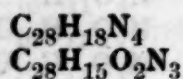
Lubanoldibenzoat
Lubanoldibenzoatdibromid

C₂₆-Gruppe.

2-Nitrofluorenonketazin
2-Oxyfluorenonketazin

C₂₇-Gruppe.

Säure aus der *d*-Sumaresinolsäure
Säure aus *d*-Siaresinolsäure
Benzophenon-Benzilketazin

C₂₈-Gruppe.

o-Phenylen-di-1, 2-naphtimidazol
4-Amino-1, 2-(9', 10') phenanthrazino-anthrachinon

C₃₀-Gruppe.

$C_{30}H_{50}O$	β -Amyrin
$C_{30}H_{50}O$	α -Amyrin
$C_{30}H_{14}O_6N_2$	1, 5-Diphtaloyl-diaminoanthrachinon
$C_{30}H_{22}O_2N_4$	Azetyl-2-Aminofluorenonketazin

C₃₁-Gruppe.

$C_{31}H_{30}ON_4$	Tetramethyldiamidobenzophenon-Benzilketazin
--------------------	---

C₃₂-Gruppe.

$C_{32}H_{52}O_6$	<i>d</i> -Siaresinolessigsäure
$C_{32}H_{22}O_2N_4$	Diazetyl- <i>o</i> -Phenylendi-1, 2-naphtimidazol

C₃₇-Gruppe.

$C_{37}H_{54}O_2$	α -Amyrinbenzoat
	β -Amyrin
$C_{37}H_{52}O_2Br_2$	Dibrom- β -Amyrinbenzoat
$C_{37}H_{53}O_2Br$	Brom- α -Amyrinbenzoat

C₄₂-Gruppe.

$C_{42}H_{26}O_2N_4$	Dibenzoyl- <i>o</i> -phenylendi-1, 2-naphtimidazol.
----------------------	---

Kremann R. und Strzelba H., Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXXIII. Mitteilung: Die binären Systeme von Carbazol, beziehungsweise Acenaphten mit Polynitroderivaten des Benzols, beziehungsweise Toluols. (Mit 8 Textfiguren.)

Kremann R. und Müller II R., Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXXIV. Mitteilung: Die binären Systeme von Anthracen mit Nitroderivaten des Benzols. (Mit 10 Textfiguren.)

Kremann R., Hohl H. und Müller II R., Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXXV. Mitteilung: Die binären Systeme von Triphenylcarbinol mit Pyrogallol, Nitrophenolen, Polynitrobenzolen und den Phenylendiaminen. (Mit 13 Textfiguren.)

Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang der »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« ist 16 K = 16 M. Jeden Monat, mit Ausnahme der Feriemonate, erscheint ein Heft.

Man pränumeriert bei dem akademischen Buchhändler Alfred Hölder in Wien und bei allen andern Buchhandlungen.

Die Bände I bis inkl. VI, 1880 bis 1885, sind vollständig vergriffen. Die Buchhandlungsfirma Mayer und Müller in Berlin W., Markgrafenstraße 51, hat es jedoch unternommen, diese sechs Bände (I bis VI) auf anastatischem Wege zu vervielfältigen.

Die Serie der Bände I bis inkl. X ist von der genannten Firma direkt zum Preise von 200 M zu beziehen.

Zu den Monatsheften sind folgende Generalregister erschienen:

zu den Bänden I—X zum Preise von 3 K 60 h = 3 M 60 Pf.;

zu den Bänden XI—XXII zum Preise von 7 K = 7 M;

zu den Bänden XXIII—XXX zum Preise von 9 K = 9 M.

SITZUNGSKALENDER DER MATHEM.-NATURW. KLASSE.

1920.

Jänn. { 8. Donnerst. } Klassen-Sitz. 6h
 { 15. " }
 { 22. " }
 { 29. " } Gesamt- " 6h

Febr. { 5. Donnerst. } Klassen- " 6h
 { 12. " }
 { 19. " }
 { 26. " } Gesamt- " 6h

März { 4. Donnerst. } Klassen- " 6h
 { 11. " }
 { 18. " }
 { 19. Freitag } Gesamt- " 6h

April { 22. Donnerst. } Klassen- " 6h
 { 29. " }

Mai { 6. Donnerst. Gesamt-Sitz. 6h
 { 14. Freitag } Klassen- " 6h
 { 20. Donnerst. }
 { 31. Montag Wahl- " 6h

Juni { 1. Dienstag Gesamt-Sitz. 6h
 { 2. Mittw. Feierl. " 11h
 { 10. Donnerst. } Gesamt- " 6h
 { 17. " }
 { 24. " } Gesamt- " 6h

Juli { 1. Donnerst. } Klassen- " 6h
 { 8. " }
 { 9. Freitag } Gesamt- " 6h

Okt. { 7. Donnerst. Klassen-Sitz. 6h
 { 8. Freitag } Gesamt- " 6h
 { 14. Donnerst. }
 { 21. " } Klassen- " 6h
 { 28. " }

Nov. { 4. Donnerst. Klassen- " 6h
 { 11. " } Gesamt- " 6h
 { 18. " }
 { 25. " } Klassen- " 6h

Dez. { 2. Donnerst. }
 { 9. " } Klassen- " 6h
 { 16. " }
 { 17. Freitag } Gesamt- " 6h

Die Herren Autoren werden ersucht, ihre Manuskripte so einzurichten, daß ein möglichst raumsparender Satz möglich wird. Insbesondere werden sie ersucht, für die Mitteilung von Analysen und Tabellen Kleindruck vorzuschreiben und den Vergleich von gefundenen und berechneten Prozentzahlen nicht in Tabellenform, sondern in gewöhnlichen Zeilen (z. B. »Gef. C I, 83·35, II. 83·61; H I. 5·27, II. 5·27%₀. Ber. f. C₂₇H₂₀ON₂, C 83·44, H 5·20%₀«) oder äußerstenfalls in der Form der Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft niederzuschreiben. Den Tabellen ist unter Beachtung des Formats der Sitzungsberichte und Monatshefte schon im Manuskript eine Anordnung zu geben, die als Vorlage für einen möglichst raumsparenden Satz dienen kann.

E.

6h

1h

6h

6h

6h

6h

6h

6h

6h

h

h

h

h

h

e

z

.